

## Aufgaben mit Lösungen zum Springer-Lehrbuch "Thermodynamik"

Die vorliegende Sammlung von Aufgaben enthält 160 Probleme und Beispiele, die in den Übungen zu meinen Vorlesungen in den vergangenen Jahren behandelt wurden. Die Aufgaben erläutern, ergänzen und vertiefen den Text des Lehrbuchs. Ihre Bearbeitung setzt meist eine gute Kenntnis des jeweils betreffenden Kapitels voraus. Viele Aufgaben können ohne weitere Hilfsmittel gelöst werden. Etwas anspruchsvollere sind durch ein Sternchen \* gekennzeichnet.

Eine Reihe von Aufgaben wurde in abgewandelter Form der im Anhang A des Lehrbuchs genannten Literatur entnommen. Bei der Bearbeitung der Aufgaben und Lösungen hat Herr Dipl.-Phys. Christoph Orieke mitgewirkt, wofür ich ihm herzlich danke.

Der Verfasser freut sich über Kritik, über Hinweise auf Fehler, auf alternative Lösungswege oder auf interessante Ergänzungen.

München 2012

Klaus Stierstadt

## Stichwortverzeichnis

Die Zahlen bezeichnen die Aufgaben-Nummern

- Abwärme, Kraftwerk, 7.5, 7.16
- Argonatom, Kenngrößen, 2.8
- Argongas, thermodynamische Potenziale, 12.4
- Atmosphäre, Strahlung, 8.5
- Ausdehnungskoeffizient, 1.19
  
- Bergsteigen, Metabolismus, 9.2
- Boltzmann-Wahrscheinlichkeit
  - freie Energie, 6.2
  - P-T-Reservoir, 6.12
- Brownsche Bewegung, Pendel, 13.1
  
- Carnot-Prozess, 7.14
  - geothermischer, 7.19
- chemische Reaktion, Geschwindigkeit 6.5
- chemisches Potenzial,
  - aus innerer Energie, 12.16
  - Einstein-Kristall, 12.2
  - Höhenabhängigkeit, 12.3
  - Zentrifuge, 12.20
  
- Dampfmaschine, 7.9
- Debye-Temperatur, 11.1
- Differentiale, partielle, 1.25
- Diffusion, Photonen in Sonne, 8.4
- Dipolfeld, magnetisches, 3.1
- DNS-Moleküle, Schmelzen, 6.11
- Druck
  - kinetischer, 1.11
  - partial, 1.23
  - Regentropfen, 1.20
  
- Effusion, 1.13
- Einstein-Kristall, 3.4
  - chemisches Potenzial, 12.2
  - Entropie, 5.12
  - gekoppelter, 3.5
  - Kenngrößen, 6.1
- Eis, Schmelzen, 5.5
- Eisbildung, Gewässer, 9.4
- elektrische Suszeptibilität, 9.5
- elektrischer Strom, Entropie, 5.9
- Energie, Beispiele, 1.3
- Energieproblem, der Menschheit, 8.7
- Energieschale, Luftblase, 2.7
  
- Energieschwankungen, 12.19
- Entropie,
  - drei Arten, 5.11
  - Einstein-Kristall, 5.12
  - elektrischer Strom, 5.9
  - Gasmischung, 5.13
  - Gibbs-, 12.12
  - Gummi, 5.10
  - ideales Gas, 12.8
  - Kartenspiel, 5.2
  - Meteoriteneinschlag, 5.4
  - Münze im Brunnen, 5.7
  - Paramagnet, 5.1
  - Sackur-Tetrode-Gleichung, 5.3
  - Schmelzen, 5.5
  - Strahlung, 8.6
  - Temperaturschritte, 5.8
  - Wassermischung, 5.6
- Erdboden, Temperaturverlauf, 10.9
- Euler-Gleichung, 4.7
  
- Fluktuationen, kritische, 9.6
- freie Energie, Boltzmann-Wahrscheinlichkeit, 6.2
- freie Enthalpie,
  - Tempertur- u. Druckabhängigkeit, 12.5
  - Wasser, 12.6
- freie Weglänge, 10.3
  
- Gas,
  - ideales, Entropie und freie Enthalpie, 12.17
  - intergalaktisches, 10.3
  - Kreisprozesse, 4.3, 7.1, 7.11
  - Wärme und Arbeit, 4.4
  - Zustandssumme und Entropie, 12.8
  - zweiatomiges, Kreisprozess, 7.2
- Gasexpansion, 7.12, 7.13
- Gasmischung, Entropie, 5.13
- Gaszentrifuge, 12.20
- Geothermie, 7.19, 8.3
- Gibbs-Entropie, 12.12
- Gravitation,
  - Selbstenergie, 8.2
  - Virialsatz, 8.1



- S/2 -

- großes Potenzial, Maxwell-Beziehungen, 12.21
- Gummi,
  - Elastizität, 3.3
  - Entropie, 5.10
- Hauptsatz,
  - erster, 4.1
  - nullter, 1.8
- Heizung,
  - Räume, 1.24
  - sparen, 10.10
- innere Energie, Van-der-Waals-Gas, 11.6
- intergalaktisches Gas, 10.3
- Inversionskurve, 11.7
- Kalorimetrie, 1.7
- Kartenspiel, Entropie, 5.2
- Keimbildung, Tröpfchen, 12.15
- Klimaanlage, 7.17
- Kombinatorik, 2.1
- Kompressibilität, Van-der-Waals-Gas, 11.3
- Kompressionsfaktor, 1.15
- Kopplung von Systemen, 2.2
- Kraftwerk, Abwärme, 7.5, 7.16
- Kristall, idealer, T und U, 3.9
- kritische Fluktuationen, 9.6
- Kühlschrank, 7.10, 7.18
- Kugel, N-dimensionale, 2.15
- Kugelschalen, 2.6
- Luft-
  - Eigenschaften, 1.10
  - Staub, 2.6
- Luftblase,
  - Energieschale, 2.7
  - in Flüssigkeit, 1.22
- Luftpumpe, 7.3
- magnetische
  - Größen, 3.6
  - Phasengrenze, 9.7
  - Wärmekapazität, 3.7
  - Zustandssumme, 12.18
- magnetisches Dipolfeld, 3.1
- Magnetisierung, quasistatische, 4.6
- Maxwell-Beziehungen, 12.7, 12.21
- Maxwell-Verteilung, Gasmoleküle, 6.9, 6.10
- Meereswärme, 7.6
- Metabolismus, Bergsteiger, 9.2
- Meteoriteneinschlag, Entropie, 5.4
- Mikrowellenheizung, 4.2
- Molbegriff, 1.9
- Moleküle,
  - Fliehkraft bei Rotation, 1.17
  - Freiheitsgrade, 1.21
  - potenzielle Energie, 1.12
  - Schwingungen, 1.18
  - Trägheitsmoment, 1.16
- Molekularfeldtheorie, Weiss'sche, 11.9
- Münze im Brunnen, Entropie, 5.7
- Nullpunktsenergie, idealer Kristall, 3.9
- Nyquist-Beziehung, 13.2
- Osmose, Umkehrung, 12.9
- osmotischer Druck, Näherung, 12.10
- Paramagnet,
  - Entropie, 5.1
  - Wärme und Arbeit, 4.5
- Partialdruck, 1.23
- partielle Differentiale, 1.25
- Pendel, Brownsche Bewegung, 13.1
- Perpetuum mobile, 7.15
- Phasengrenze, magnetische, 9.7
- Phasenräume, 2.4
- Photonendiffusion in Sonne, 8.4
- Polymerkette, Gummi, 3.3
- Quantenmaße, 2.11
- quasistatische Magnetisierung, 4.6
- Raumheizung, 1.24
- Reaktionsgeschwindigkeit, chemische, 6.5
- Rohrströmung, 10.7
- Sackur-Tetrode-Gleichung, 5.3
- Scheibenviskosimeter, 10.6

- Schmelzen,
  - DNS-Moleküle, 6.11
  - Eis, 5.5
  - Schnee, 9.1
- Schmelzkurve von Eis, 9.3
- Schwankungen, Energie, 12.19
- Siedepunktserhöhung,
  - auf Bergen, 12.22
  - beim Kochen, 12.11
- Spannungskoeffizient, 1.14
- Spinsystem,
  - ideales, 12.23
  - Temperatur, 3.8
- statistische Physik und Thermodynamik, 1.4
- statistische Thermodynamik, 1.2
- Staubteilchen in Luft, 1.26
- Stirling-Näherung, 2.5
- Stirling-Prozess, 7.8
- Strahlung, Atmosphäre, 8.5
- Strahlungsentropie, 8.6
- Strömung durch Rohre, 10.7
- Systeme, gekoppelte, 2.2
- 
- Temperatur, im Erdboden, 10.9
- Temperaturschritte, Entropie, 5.8
- Temperaturskalen, 1.6
- thermische Ausdehnung,
  - siehe Wärmeausdehnung
- Thermodynamik und statistische Physik, 1.4
- thermodynamische Potenziale,
  - Argongas, 12.4
- Thermometer, 1.5
- Tropfenbildung, 12.15
- 
- Umkehrosmose, 12.9
- 
- Van-der-Waals-Gas,
  - $C_p$ , 11.5
  - innere Energie, 11.6
  - Kompressibilität, 11.3
  - Wärmeausdehnung, 11.4
- Virialkoeffizient, Lennard-Jones, 11.8
- Virialsatz, Gravitation, 8.1
- Viskosimeter, 10.6
- 
- Wärme und Arbeit,
  - ideales Gas, 4.4
  - idealer Paramagnet, 4.5
- Wärmeausdehnung,
  - Van-der-Waals-Gas, 11.4
  - verschiedene Bedingungen, 12.13
- Wärmekapazität,
  - konstanter Druck, 11.1
  - magnetische, 3.7
  - Metalle, 11.2
- Wärme-Kraft-Maschine, Wirkungsgrad, 7.4
- Wärmeleitung, 10.1
- Wärmepumpe, 7.7, 10.4
- Wärmestrahlung, Abschirmung, 10.8
- Wärmetransport,
  - Mehrfachschichten, 10.11
- Wärmetransportgleichung, 10.2
- Wassermischung, Entropie, 5.6
- Weiss'sche Molekularfeldtheorie, 11.9
- Weltall, Temperaturen, 1.1
- Widerstandsrauschen, thermisches, 13.2
- 
- Zustandssumme,
  - gekoppelte Systeme, 6.10
  - ideales Gas, 12.8
  - magnetische, 12.18
  - Temperaturabhängigkeit, 6.3
  - verschiedene Systeme, 12.14
- Zustandszahl,
  - Extremum, 2.3
  - ideales Gas, 2.12, 2.14
  - kleine Energieänderung, 6.7
  - Maximum, 2.13
  - Quadratsumme, 2.9
  - Wärmebad, 6.6
- Zwei-Spin-System, Zustände, 6.4

## Aufgaben zu Kapitel 1

=====

### 1.1 Temperatur im Weltall

Was passiert im Universum während seiner Abkühlung von  $10^{33}$  auf 3000 K und zu welchen Zeiten?

### 1.2 Inhalte der statistischen Thermodynamik

Welches sind die beiden hauptsächlichen Inhalte der statistischen Thermodynamik?

### 1.3 Energiebeispiele

Suchen Sie nach Beispielen für die Zwischenräume in der Energieskala in Abb. 1.4.

### 1.4 Thermodynamik und statistische Physik

Wie unterscheiden sich Thermodynamik und statistische Physik?

### 1.5 Thermometer

Beschreiben Sie mit wenigen Sätzen die wichtigsten Temperaturmessgeräte.

### 1.6 Temperaturskalen

Zeichnen und beschreiben Sie die folgenden beiden Temperaturskalen:

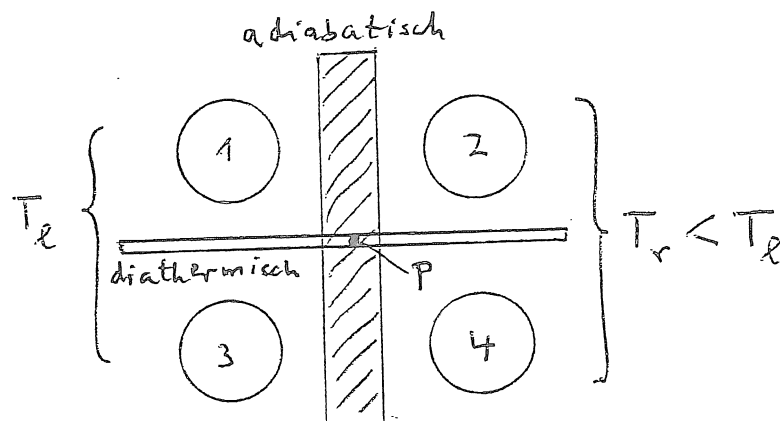
- a) Auf der Basis von Eisen anstelle von Wasser (Einheit "°E"),
- b) auf der Basis von Wasser mit einem Schmelzpunkt bei 100 Grad absolut anstelle von 273,15 K (Einheit "°W") und mit  $0^\circ\text{W} \equiv 0\text{ K}$ .

### 1.7 Kalorimetrie

- a) Wie bestimmt man den "Wasserwert" eines Kalorimeters?
- b) Wie lautet die Beziehung für die Messung der Wärmekapazität einer Probe bei bekanntem Wasserwert?

### 1.8 Nullter Hauptsatz

Vier gleiche Körper sind durch eine adiabatische und eine diathermische Wand getrennt (s. Abb. unten). Anfangs haben sie paarweise verschiedene Temperaturen, wie in der Abbildung skizziert.



- a) Wie hoch sind die Temperaturen der Körper im Gleichgewicht nach einmaligem und nach zweimaligem Drehen der Wände um  $90^\circ$  um den gemeinsamen Mittelpunkt P?
- b) Wie groß sind die entsprechenden Temperaturen, wenn der Körper 4 eine kleinere Wärmekapazität hat als die anderen drei?

#### 1.9 Molbegriff

- a) Berechnen Sie die Molmasse der Luft bei normaler Zusammensetzung:  
Volumenprozent 78,09%  $N_2$ , 20,95%  $O_2$ , 0,93% Ar und 0,03%  $CO_2$ .
- b) Wie groß ist das Molvolumen der Luft bei der Normaldichte  $1,293 \text{ g/dm}^3$ ?
- c) Wieviel Mol Sterne gibt es im sichtbaren Teil des Universums? Wieviel Mol Ameisen gibt es auf der Erde? Wieviel Mol Zellen hat ein Mensch? Wieviel Mole Nukleonen, Neutrinos und Lichtquanten gibt es im sichtbaren Teil des Weltalls?

#### 1.10 Eigenschaften der Luft

Stellen Sie aus der Literatur eine der Tabelle 1.1 ähnliche Übersicht für Normalluft anstelle von Argon zusammen. Die relative Zusammensetzung sei dieselbe wie in Aufgabe 1.9a und zusätzlich 1,5 Volumenprozent Wasserdampf. Hinweis: Mittelwerte über die Teilgase nehmen.

#### 1.11 Kinetischer Gasdruck \*

- a) Berechnen Sie die Formel (1.11) für den Druck eines idealen Gases unter Berücksichtigung der Geschwindigkeits- und Richtungsverteilung der Moleküle. Betrachten Sie dazu ein räumliches Koordinatensystem  $(r, \theta, \varphi)$  und integrieren Sie über alle Moleküle, die in der Zeit  $dt$  auf die Fläche  $dA$  der Wand ihres Behälters treffen.
- b) Wie groß ist der Druck im intergalaktischen Raum bei 3 K und bei einer Teilchenkonzentration von 3 H-Atomen pro  $\text{m}^3$ ?

#### 1.12 Potenzielle Energie von Molekülen

Wie lautet die Energie eines Atoms oder Moleküls im Gravitationsfeld, sowie im elektrischen bzw. magnetischen Feld?

#### 1.13 Effusion

- a) Berechnen Sie unter Verwendung des Ergebnisses von Aufgabe 1.11a den Teilchenfluss (Anzahl pro Fläche und pro Zeit) auf die Wand eines Behälters mit idealem Gas unter Berücksichtigung der Richtungs- und Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle.

- b) Wie klein muss der Druck von Stickstoff in einem Vakuumgefäß bei Raumtemperatur sein, damit die Bedeckungsrate der Wand weniger als eine Monolage pro Stunde beträgt, und wenn jedes auftreffende Molekül haften bleibt?
- c) Ein Astronaut erhält bei einem Weltraumspaziergang durch Aufprall von Schrottteilchen ein Loch von  $1\text{ }\mu\text{m}$  bzw.  $1\text{ mm}$  Radius in seinem Druckanzug. Welche Kraft übt das austretende Gas auf ihn aus, und wie weit wird er in einer Minute abgetrieben?
- d) Ein Fahrradschlauch verliert in einer viertel Stunde praktisch alle Luft. Wie groß ist das Loch für  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur? (Schlauchvolumen schätzen)

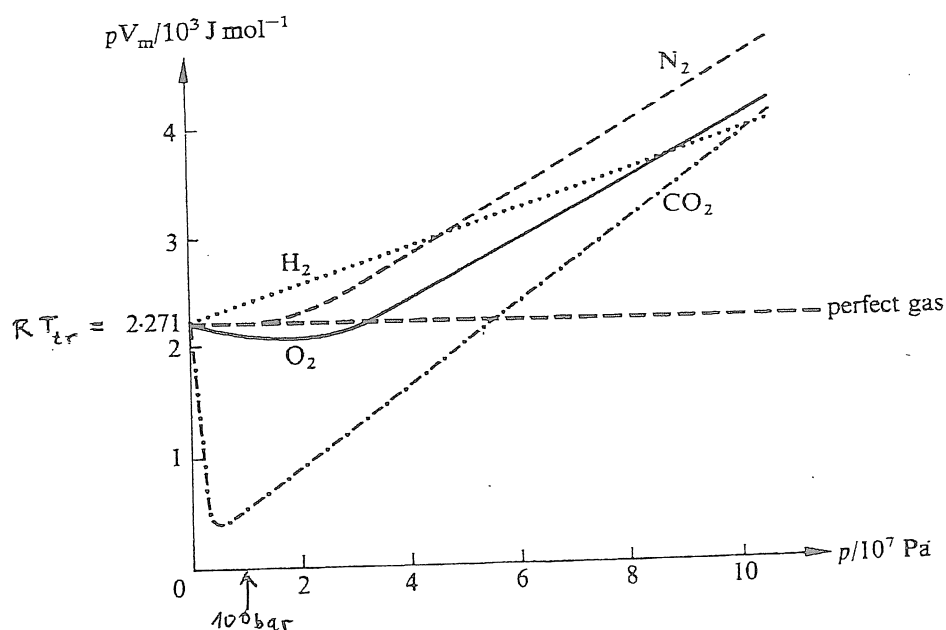
#### 1.14 Spannungskoeffizient

- a) Um wieviel Grad darf eine Stahlflasche über Raumtemperatur erwärmt werden, wenn der Druck des darin enthaltenen idealen Gases von 20 auf nicht mehr als 25 bar steigen darf?
- b) Um wieviel steigt der Druck in einem Fahrradreifen, wenn er sich während der Fahrt von  $10\text{ }^\circ\text{C}$  auf um  $25\text{ K}$  erwärmt? Das Schlauchvolumen soll dabei annähernd konstant bleiben.

#### 1.15 Kompressionsfaktor

Der Kompressionsfaktor eines Gases ist durch  $K^* = PV/(nRT)$  definiert und hat bei idealen Gasen den Wert 1. Beiliegende Abbildung erweitert die Abbildung 1.16 im Text auf einen größeren Druckbereich.

- a) Wie sehen die Kurven bei anderen Temperaturen aus, z. B. bei Raumtemperatur  $T_r = 293\text{ K}$ ?
- b) Was passiert bei  $\text{CO}_2$  bei etwa 35 bar? (Hinweis: s. Abb. 11.1)



### 1.16 Molekulares Trägheitsmoment

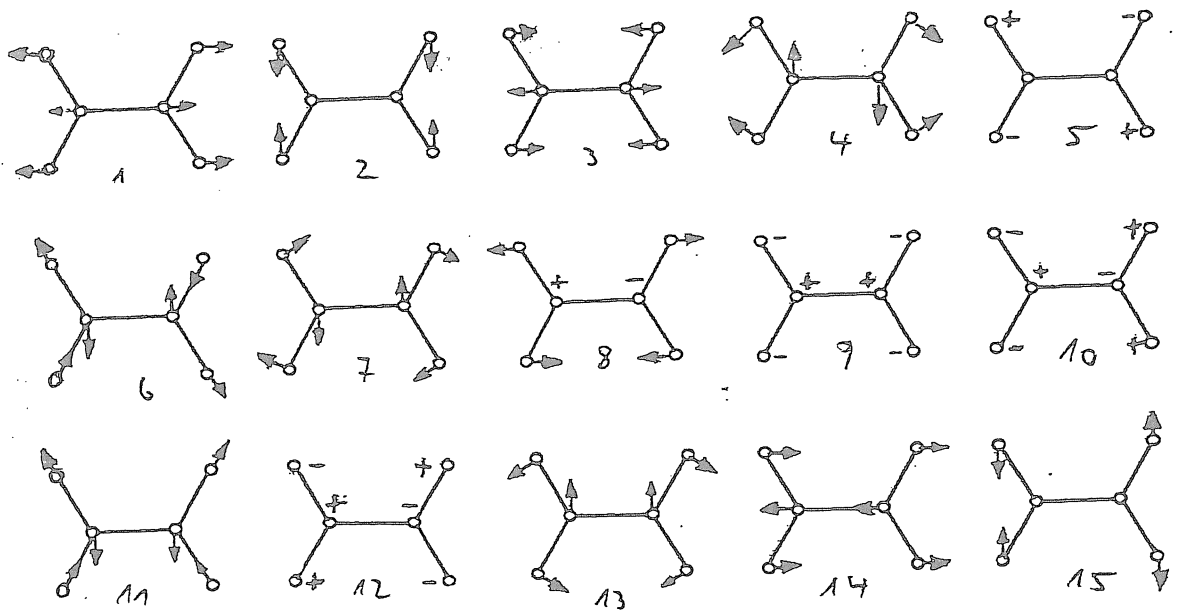
Man beweise die Beziehung (1.35) für das Trägheitsmoment eines zweiatomigen Moleküls.

### 1.17 Fliehkraft im Molekül

Bei welcher Temperatur würde ein rotierendes HCl-Molekül durch Fliehkraft zerreißen, wenn es nicht schon vorher durch Schwingungen dissoziiert? (Bindungsenergie 5 eV, Zentrifugaldehnung vernachlässigen)

### 1.18 Molekülschwingungen

Die Abbildung zeigt Schwingungsmoden eines Ethylenmoleküls ( $C_2H_4$ ). Welche der dargestellten Schwingungen sind im freien Molekül nicht erlaubt? Die Pfeile bedeuten Auslenkungen der Atome in der Zeichenebene; + und - bezeichnen Schwingungen senkrecht dazu.



### 1.19 Ausdehnungskoeffizient

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck ist folgendermaßen definiert:  $\alpha_p \equiv (1/L)(\partial L / \partial T)_p$ .

a) Um wieviel dehnt sich eine 100 m lange Eisenbahnschiene ( $\alpha_p = 1,15 \cdot 10^{-5}/K$ ) zwischen Sommer und Winter aus? (Temperaturen schätzen)

b) Beweisen Sie, dass näherungsweise für einen isotropen Festkörper

$$\alpha_p = \sum_i \alpha_{p_i} \text{ gilt (i = x, y, z).}$$

### 1.20 Regendruck

- a) Berechnen Sie den kinetischen Druck, den fallende Regentropfen auf ein um  $45^\circ$  geneigtes Dach ausüben und zwar bei einer Regenintensität  $I = 50 \text{ mm/h}$  und bei einer Fallgeschwindigkeit der Tropfen von  $10 \text{ m/s}$ . Der Aufprall der Tropfen sei unelastisch.
- b) Wieviel mal größer ist der statische Druck der in einer Stunde gefallenen Regenmenge auf eine horizontale Dachfläche?

### 1.21 Molekül-Freiheitsgrade

Zählen Sie alle Freiheitsgrade eines Wassermoleküls auf, die es bei genügend hoher Temperatur besitzen kann.

### 1.22 Luftblasen in Flüssigkeiten

Zwei gleichgroße Luftblasen steigen in zwei Flüssigkeiten von konstanter Temperatur auf, die eine in Wasser, die andere in Glyzerin. Dabei wächst ihr Volumen, weil der hydrostatische Druck mit der Höhe abnimmt. Die Blase in Wasser steigt so schnell, dass mit der umgebenden Flüssigkeit praktisch keine Wärme ausgetauscht wird. Die andere in Glyzerin steigt wegen dessen größerer Viskosität so langsam, dass sie ständig im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung bleibt. Welche Blase ist kleiner, wenn sie oben ankommt?

### 1.23 Partialdrücke

Berechnen Sie den Partialdruck von  $\text{CO}_2$  in Luft beim Normaldruck  $P_n$ . Die Gleichgewichtsanteile  $\mu_i = M_i / \sum M_i$  der Luftbestandteile sind in Prozent: 75,0% für  $\text{N}_2$ , 23,5% für  $\text{O}_2$ , 1,5% für Ar und 0,05% für  $\text{CO}_2$ .

### 1.24 Raumheizung

Wie ändert sich die innere und die Gesamtenergie der Raumluft eines Zimmers, wenn man die Heizung anschaltet? Berechnen Sie die relativen Größen für übliche Temperaturen.

### 1.25 Partielle Differenziale

Die Gleichung eines Kreises lautet  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  oder  $\begin{cases} x = r \cos \vartheta, \\ y = r \sin \vartheta \end{cases}$ . Aus beiden Formen kann die partielle Ableitung gewonnen werden:  $\partial x / \partial r = r/x$  oder  $\partial x / \partial r = \cos \vartheta = x/r$ . Warum sind die Ableitungen nicht identisch?

1.26 Staub in der Luft

Ein zigarrenförmiges Staubteilchen von  $1 \text{ g/cm}^3$  Dichte,  $0,1 \mu\text{m}$  Länge und  $0,01 \mu\text{m}$  Durchmesser schwebt in Luft bei Raumtemperatur. Um welche Achsen und mit welcher Geschwindigkeit wird es durch die Stöße der Luftmoleküle zur Rotation angeregt?



## Lösungen zu Kapitel 1

=====

### 1.1 Temperatur im Weltall

Inflationäre Expansion ( $10^{50}$ fach)	$10^{27}$ K / $10^{-36}$ s ndU
Quarks entstehen	$10^{25}$ K / $10^{-33}$ s ndU
elektromagnetische Kraft entsteht	$10^{16}$ K / $10^{-12}$ s ndU
Hadronen entstehen	$10^{13}$ K / $10^{-6}$ s ndU
Leptonen entstehen	$10^{12}$ K / $10^{-4}$ s ndU
Elektron-Positron-Vernichtung	$10^{10}$ K / 1 s ndU
Atomkerne entstehen	$10^9$ K / 10 s ndU
Atome entstehen	3000 K / $4 \cdot 10^5$ a ndU

("ndU": nach dem Urknall)

### 1.2 Inhalte der statistischen Thermodynamik

Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der Materie (s. Abb. 1.1) und Bedingungen, Möglichkeiten und Grenzen der Energieumwandlung (s. Abb. 1.3).

### 1.3 Energiebeispiele

Drei-Schluchten-Staudamm in China: maximal  $3 \cdot 10^{16}$  J/a  $\hat{=}$  1 GW.  
Ruheenergie des Protons:  $10^{-10}$  J.

### 1.4 Thermodynamik und statistische Physik

Die Thermodynamik ist makroskopisch, universell gültig und gründet sich auf die Hauptsätze als Erfahrungstatsachen.

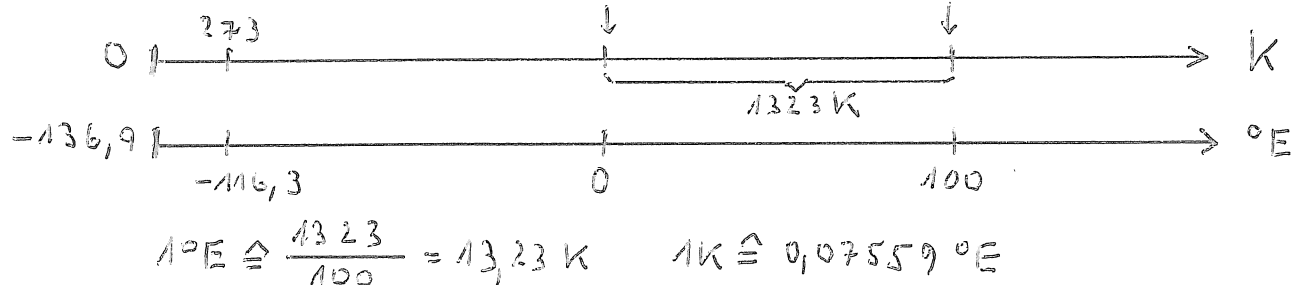
Die statistische Physik ist mikroskopisch, stoffspezifisch und gründet sich auf die Grundgesetze (first principles) der Physik.

### 1.5 Thermometer

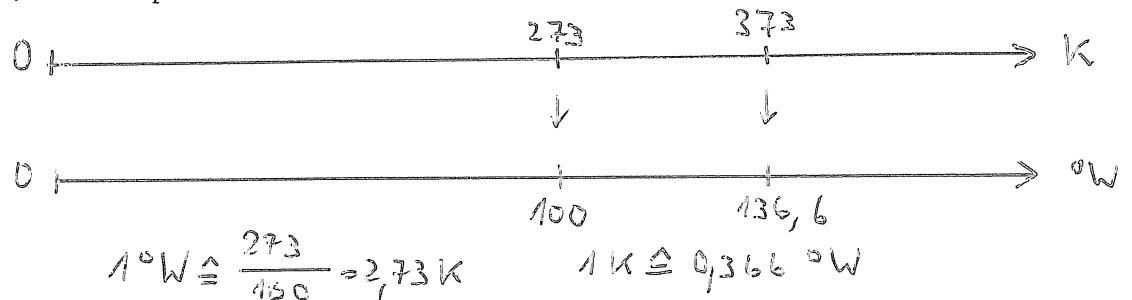
Ein Flüssigkeitsthermometer beruht auf der thermischen Ausdehnung einer Flüssigkeit. Ein Gasthermometer beruht auf der thermischen Ausdehnung eines idealen Gases. Thermoelemente beruhen auf der Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit in Metallen und Widerstandsthermometer auf der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Metallen oder Halbleitern.

### 1.6 Temperaturskalen

a) Tabellenwerte für Eisen:  $T_{\text{sch}} = 1538^\circ\text{C} = 1811\text{ K}$ ,  $T_{\text{sie}} = 2861^\circ\text{C} = 3134\text{ K}$ .

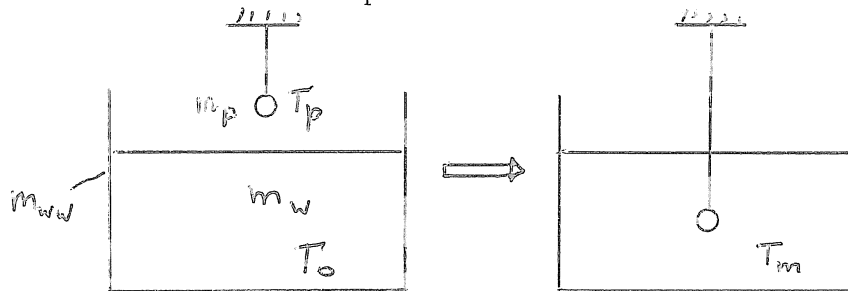


b) Schmelzpunkt des Wassers bei 100 °W:



### 1.7 Kalorimetrie

Zur Messung der Wärmekapazität bringt man die zu untersuchende Probe ( $V_p, m_p, T_p, c_p$ ) in Wasser ( $m_w, T_o, c_w$ ) von etwas anderer Temperatur, zum Beispiel  $T_o < T_p$ . Nach Temperatúrausgleich misst man die Mischungs-temperatur  $T_m$  ( $T_o < T_m < T_p$ ).



a) Bei einem Kalorimeter wird außer seinem Wasserinhalt auch das Kalorimetergefäß mit erwärmt, wenn die Probertemperatur höher als die Anfangstemperatur  $T_o$  ist. Man berücksichtigt dies durch eine äquivalente Menge Wasser  $m_{ww}$  ("Wasserwert"). Diesen bestimmt man, indem man unter sonst gleichen Bedingungen anstelle der Probe eine solche aus Wasser einbringt ( $m'_w, V_w = V_p, T_w$ ). Dann erhält man eine Mischungstemperatur  $T_{mw}$ . Für die Energieabgabe der Wasserprobe gilt

$$\Delta Q_{pw} = -c_w m'_w (T_w - T_{mw})$$

und für die Energieaufnahme des Kalorimeters ( $m_{ww}$ ) mit Wasserfüllung ( $m_w$ )

$$\Delta Q_k = +c_w (m_w + m_{ww}) (T_{mw} - T_o).$$

Der Energiesatz verlangt  $\Delta Q_k = -\Delta Q_{pw}$ , das heißt

$$c_w m'_w (T_w - T_{mw}) = c_w (m_w + m_{ww}) (T_{mw} - T_o).$$

Daraus folgt für den Wasserwert  $m_{ww}$

$$m_{ww} = m'_w \left( \frac{T_w - T_{mw}}{T_{mw} - T_o} \right) - m_w.$$

- b) Ist der Wasserwert des Kalorimeters bekannt, so ergibt sich die Beziehung für die Wärmekapazität einer Probe folgendermaßen:

Für die Energieabgabe der Probe gilt

$$\Delta Q_p = - c_p m_p (T_p - T_m),$$

und für die Energieaufnahme des Kalorimeters

$$\Delta Q_k = + c_w (m_w + m_{ww}) (T_m - T_o).$$

Der Energiesatz verlangt  $\Delta Q_k = - \Delta Q_p$  bzw.

$$c_p m_p (T_p - T_m) = c_w (m_w + m_{ww}) (T_m - T_o).$$

Daraus folgt für die Wärmekapazität der Probe

$$C_p = c_p m_p = \frac{c_w (m_w + m_{ww}) (T_m - T_o)}{(T_p - T_m)}.$$

Alles, was rechts steht, ist messbar.

### 1.8 Nullter Hauptsatz

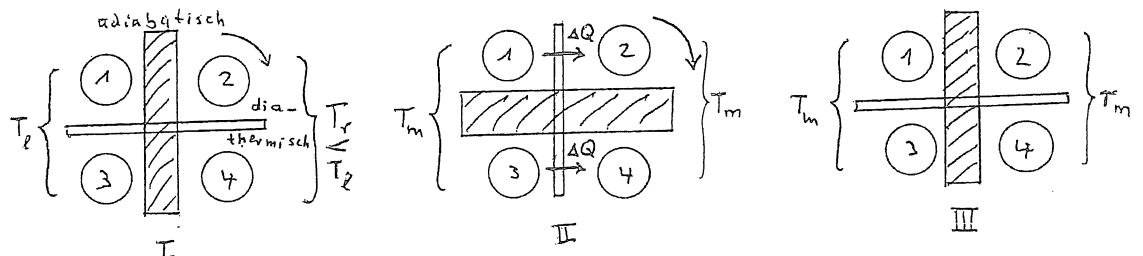
- a) Vier gleiche Körper ( $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$ ):

Ausgangszustand I (s. u.):  $T_1 = T_3 = T_l$ ,  $T_2 = T_4 = T_r$ .

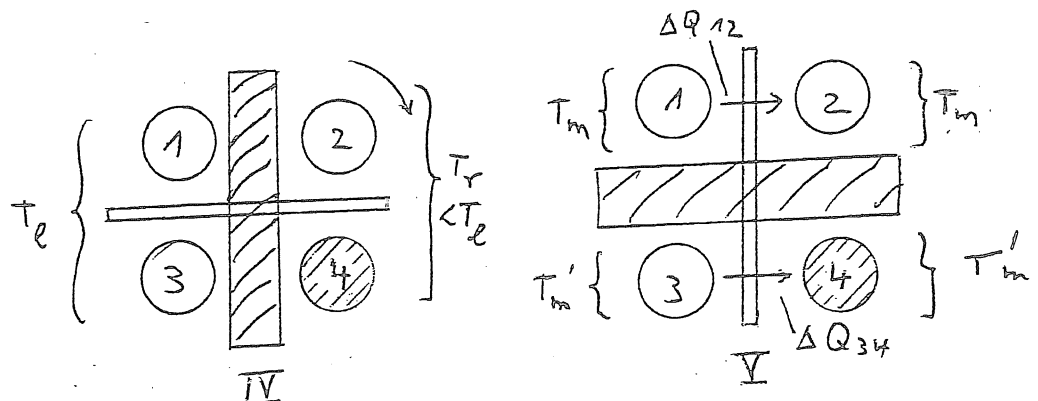
Nach einmaligem Drehen (Zustand II) erfolgt Temperatúrausgleich:

$T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = T_m$  mit  $T_m = (T_l + T_r)/2$  aus Symmetriegründen.

Nach nochmaligem Drehen (Zustand III) ändert sich nichts mehr, weil keine Temperaturunterschiede mehr existieren.



- b) Körper 4 hat jetzt eine kleinere Wärmekapazität  $C_4^* < C_1 = C_2 = C_3$  (Zustand IV). Nach einmaligem Drehen ergibt sich Zustand V:



Für Körper 1 und 2 bleibt hiernach alles wie bei a). Für Körper 3 und 4 gilt im Zustand V:

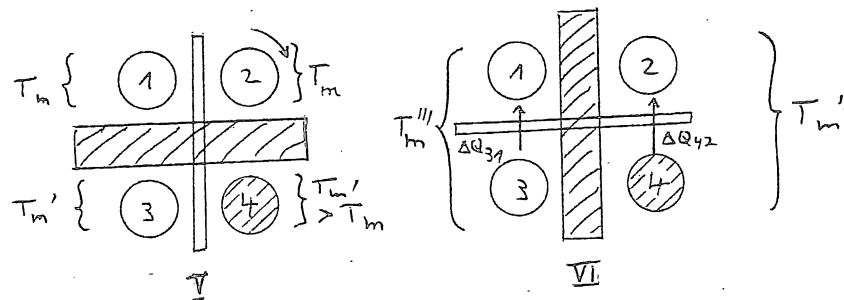
$$\Delta Q_3 = C_3 \Delta T_3 = -C_3(T_\ell - T'_m) \text{ und } \Delta Q_4 = C_4^* \Delta T_4 = +C_4^*(T'_m - T_r).$$

Aus  $\Delta Q_3 = -\Delta Q_4$  folgt  $C_3(T_\ell - T'_m) = C_4^*(T'_m - T_r)$  und

$$T'_m = \frac{C_3 T_\ell + C_4^* T_r}{C_3 + C_4^*}.$$

Beispiel:  $C_4^* = C_3/2$ :  $T'_m = (2/3)T_\ell + (1/3)T_r = T_m + (1/6)(T_\ell - T_r) > T_m$ .

Nach nochmaligem Drehen geht Zustand V in VI über:



Aus Symmetriegründen gilt nun im Zustand VI:

$$T_m''' = (T_m + T'_m)/2 = \dots = T_m/2 + (1/12)(T_\ell - T_r) \left\{ \begin{array}{l} > T_m \\ < T'_m \end{array} \right. \text{ und}$$

$$T_m'' = \dots (\text{s. oben}) \dots = \frac{C_2 T_m + C_4^* T_m'}{C_2 + C_4^*} \left\{ \begin{array}{l} > T_m \\ < T'_m \end{array} \right.$$

$$\text{Beispiel: } C_4^* = C_2/2: T_m'' = T_m + (1/18)(T_\ell - T_r) \left\{ \begin{array}{l} > T_m \\ < T'_m \end{array} \right.$$

Bei weiterem wiederholtem Drehen gehen schließlich alle Temperaturen gegen  $T_m$ .

## 1.9 Molbegriff

a) Für die Molmasse der Luft gilt  $M_L = \sum M_{m,i} p_i$ .  $M_m$  ist das "Molgewicht" der Bestandteile, das heißt ihre relative Molmasse;  $p$  sind Volumenprozent.

Bestandteil	$M_m$	$p$
$N_2$	28,01	78,09
$O_2$	32,00	20,95
Ar	39,95	0,93
$CO_2$	44,01	0,03

Man erhält die relative Molmasse der Luft ("Molgewicht"):  $M_L = 28,96$

und die absolute Molmasse der Luft  $\tilde{M}_L = 28,96 \text{ g/mol}$ .

b) Das Molvolumen der Luft ist mit der gemessenen Dichte  $\rho = 1,293 \text{ g/cm}^3$

$$V_m = \frac{\tilde{M}_L}{\rho} = \frac{0,02896 \text{ kg/mol}}{1,293 \text{ kg/m}^3} = 22,40 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

c) Sterne	$10^{22} \hat{=} 0,017 \text{ mol}$
Ameisen	$10^{13} \hat{=} 10^{-11} \text{ mol}$
Zellen	$10^{14} \hat{=} 10^{-10} \text{ mol}$
Nukleonen	$10^{80} \hat{=} 10^{56} \text{ mol}$
Neutrinos	$10^{89} \hat{=} 10^{65} \text{ mol}$
Photonen	$10^{90} \hat{=} 10^{66} \text{ mol}$

### 1.10 Eigenschaften der Luft

Mittlere relative Molmasse (aus Aufgabe 1.9a mit 1,5% Wasserdampf,  $M_m =$

18,  $p = 1,5$ )  $\bar{M}_L = 28,80$

mittlere Molekülmasse  $\bar{m}_m = \bar{M}_L \cdot u = 4,78 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

Massendichte  $\rho = 1,293 \text{ kg/m}^3$  (Tabellenwert)

mittlere Teilchendichte  $\bar{\rho}_t = \rho / \bar{m}_m = \bar{N}/V = 2,71 \cdot 10^{25} / \text{m}^3$

mittleres Molekülvolumen  
mittlerer Molekülradius } nicht sinnvoll für Gemische

mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle = 448,1 \text{ m/s}$

mittleres Volumen/Molekül  $\bar{V}_t = 1 / \bar{\rho}_t = 3,69 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$

mittlerer Molekülabstand  $\langle d \rangle = \langle \bar{V}_t^{1/3} \rangle = 3,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

rms-Geschwindigkeit  $\tilde{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 486,4 \text{ m/s}$

mittlere kinetische Energie  $\langle \varepsilon \rangle = \bar{m}_m \langle v^2 \rangle / 2 = 5,65 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

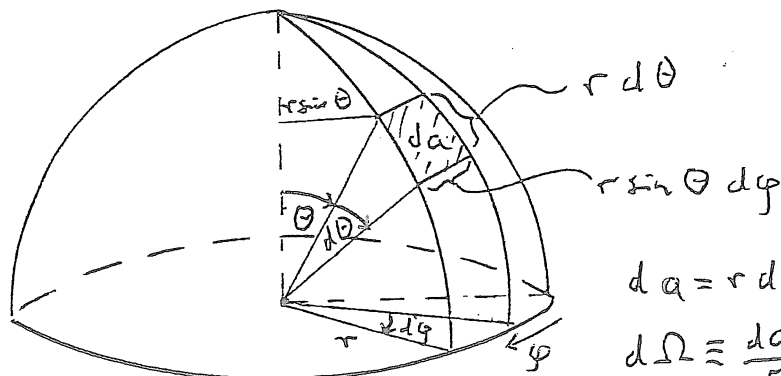
Energiedichte des Gases  $U/V = \bar{\rho}_t \langle \varepsilon \rangle = 1,53 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$

mittlerer Impuls/Molekül  $\langle p \rangle = 2,14 \cdot 10^{-23} \text{ kg m/s}$

$\langle \ell \rangle$ ,  $\langle \tau \rangle$  und  $\langle \gamma \rangle$  sind für ein Gemisch keine sinnvollen Größen.

### 1.11 Kinetischer Gasdruck

a) In der Abbildung sind das Flächenelement  $da$  und der Raumwinkel  $d\Omega$  skizziert. Man denke sich alle Geschwindigkeitsvektoren vom Zentrum der Kugel aus aufgetragen:



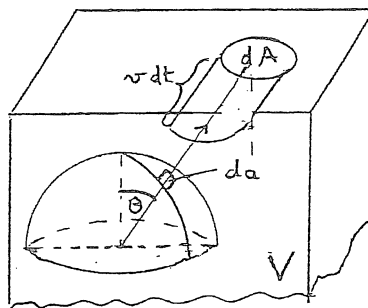
$$da = r d\theta \cdot r \sin \theta d\varphi \quad (1)$$

$$d\Omega \equiv \frac{da}{r^2} = \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2)$$

Man stelle sich nun Moleküle vor, die mit Geschwindigkeitsvektoren zwischen  $v$  und  $v+dv$  vom Zentrum der Kugel in Richtungen  $\Theta, \varphi$  bis  $\Theta+d\Theta$  und  $\varphi+d\varphi$  fliegen. Ihre Zahl ist  $dN_{v\Theta\varphi}$ , ihre Gesamtzahl in alle Richtungen nennen wir  $dN_v$ . Dann gilt für den Anteil dieser Moleküle in den Richtungen  $\Theta$  und  $\varphi$

$$\frac{dN_{v\Theta\varphi}}{dN_v} = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\sin\Theta d\Theta d\varphi}{4\pi}. \quad (3)$$

Wieviele dieser Moleküle treffen in der Zeit  $dt$  auf die Wand des Gasbehälters vom Volumen  $V$ ? Dazu betrachten wir einen kleinen Zylinder in Richtung  $\Theta$  mit der Höhe  $vdt$  und der Grundfläche  $dA$  in der Behälterwand ( $dt$  sei klein gegen die Stoßzeit (s. Tab. 1.1)):



Das Volumen dieses Zylinders ist

$$dV_z = v dt \cdot dA \cdot \cos\Theta. \quad (4)$$

Für die Zahl der Moleküle, die  $dA$  in der Zeit  $dt$  treffen gilt

$$\frac{dN_{At}}{dN_{v\Theta\varphi}} = \frac{dV_z}{V}. \quad (5)$$

Hier ist  $dN_{v\Theta\varphi}$  die Zahl aller in  $V$  mit den Koordinaten  $v, \Theta, \varphi$  startenden Moleküle. Ihr Anteil in  $dV_z$  ist  $dV_z/V$ . Einsetzen von Gl. (3) in (5) liefert

$$dN_{At} = \frac{\sin\Theta d\Theta d\varphi}{4\pi} dN_v \cdot \frac{v}{V} \cos\Theta dA dt. \quad (6)$$

Bei elastischer Reflexion eines Moleküls an  $dA$  wird auf die Wand der Impuls  $p = 2mv\cos\Theta$  (7) übertragen (s. Abb. 1.18). Der übertragene Impuls von  $dN_{At}$  Molekülen ist dann

$$dp = p dN_{At} = \frac{m v^2}{2\pi V} \cos^2\Theta \sin\Theta dN_v dA dt d\Theta d\varphi. \quad (8)$$

Der Druck aller Moleküle mit Geschwindigkeiten von  $v$  bis  $v+dv$ , integriert über alle Richtungen  $\Theta$  und  $\varphi$ , beträgt

$$\Delta P_v \equiv \frac{dp}{dA dt} = \frac{m v^2}{2 \pi V} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \underbrace{\left( \int_0^{\pi/2} \sin^2 \Theta \sin \Theta d\Theta \right)}_{1/3} dN_v \quad (9)$$

bzw.

$$\Delta P_v = \frac{m v^2}{3 V} dN_v. \quad (10)$$

Nun muss man noch über die Anzahl  $N_v$  integrieren:

$$P = \frac{m}{3 V} \int_0^{\infty} v^2 dN_v. \quad (11)$$

Das Integral hier ist aber gerade gleich  $N$  mal dem Mittelwert von  $v^2$ , nämlich  $N \langle v^2 \rangle$ . Dies erkennt man an der Definition des Mittelwerts einer Verteilung  $dN$ :

$$\langle x^2 \rangle = \sum_i \frac{x_i^2 \Delta N_{x_i}}{N} \longrightarrow \frac{1}{N} \int_0^{\infty} x^2 dN_x. \quad (12)$$

Schließlich erhält man für den Gesamtdruck aller Moleküle

$$P = \frac{m}{3 V} N \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle, \quad (13)$$

das heißt Gleichung (1.11).

- b) Für den Druck von Wasserstoff im intergalaktischen Raum ist mit  $n = N/V = 3 \text{ m}^{-3}$ ,  $m = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  und  $\langle v^2 \rangle = 3kT/m$  (s. Text vor Abschn. 1.3.4):

$$P = \frac{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 3 \text{ m}^{-3} \cdot 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 3 \text{ K}}{(3 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg})} = 1,24 \cdot 10^{-22} \text{ Pa}.$$

## 1.12 Potenzielle Energie von Molekülen

$$\varepsilon_{\text{grav}} = m_m \phi_g = -m_m \frac{G M}{r},$$

$$\varepsilon_{\text{elektr}, q} = q_e \phi_e = -q_e \int \vec{E} \cdot d\vec{s},$$

$$\varepsilon_{\text{elektr}, \text{dip}} = \vec{\mu}_e \cdot \vec{E},$$

$$\varepsilon_{\text{magn}, \text{dip}} = \vec{\mu}_m \cdot \vec{B}.$$

### 1.13 Effusion

- a) Aus der Formel (6) von Aufgabe 1.11a entnimmt man die Zahl der Moleküle mit  $d\vec{v}$ ,  $d\Theta$ ,  $d\varphi$ , die in der Zeit  $dt$  auf die Wandfläche  $dA$  treffen:

$$dN_{A,t} = \frac{v}{4\pi V} d\varphi \cos\Theta \sin\Theta d\Theta dA dt.$$

Die Integrationen ergeben mit

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi, \quad \int_0^{\pi/2} \cos\Theta \sin\Theta d\Theta = \frac{1}{2}, \quad \int dA = A \quad \text{und} \quad \int dt = t$$

den Ausdruck

$$\frac{dN_{A,t}}{A t} = \frac{1}{4} \frac{v}{V} dN_v.$$

Integration über  $N_v$  liefert  $\int_0^\infty v dN_v = N \langle v \rangle$ .

(Zur Definition des Mittelwerts s. Gl. (12) von Aufgabe 1.11a.)

Damit folgt für den Teilchenfluss

$$\Phi = \int dN_{A,t} = \frac{N}{A t} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{n}{4} \langle v \rangle.$$

Für ein ideales Gas gilt  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$  (s. Text vor Abschn. 1.3.4.) und  $n = N/V = P/kT$ , also

$$\Phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}}.$$

Aus der Modellannahme Nr. 6 zum idealen Gas in Abschn. 1.3.2 folgt, dass je 1/6 aller Moleküle in  $+x$ -,  $+y$ - und  $+z$ -Richtung fliegen.

Der Faktor 1/4 bei  $\Phi$  beruht darauf, dass hier auch schräg auf die Wandfläche  $A$  treffende Moleküle mitgezählt werden.

- b) Mit einem Molekülquerschnitt von etwa  $10^{-19} \text{ m}^2$  entspricht eine Monolage einer Dichte von  $10^{19} \text{ Molekülen/m}^2$ . Dann gilt  $\Phi < \frac{10^{19}/\text{m}^2}{3600 \text{ s}}$  und

$$P = \Phi \sqrt{2\pi m kT} < \frac{10^{19}/\text{m}^2}{3600 \text{ s}} \sqrt{2\pi \cdot (28 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) \cdot (338 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}) \cdot 293 \text{ K}} =$$

$$= 9,57 \cdot 10^{-8} \text{ Pa} \approx 7 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}.$$

- c) Die Kraft entspricht dem Rückstoß der austretenden Moleküle. Es gilt  $F = PA$  mit dem Innendruck  $P \approx 10^5 \text{ Pa}$ . Die Masse  $M$  des Astronauten mit Raumanzug beträgt  $150 \text{ kg}$ . Es ergibt sich für

$$A (d = 1 \mu\text{m}) = \pi \cdot 10^{-12} \text{ m}^2; \quad F(1 \mu\text{m}) \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ N}$$

und für

$$A (d = 1 \text{ mm}) = \pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^2; \quad F(1 \text{ mm}) \approx 0,3 \text{ N}.$$



Die Beschleunigung  $a = F/M$  liefert in der Zeit  $t$  einen Weg  $s = at^2/2$ :

$$s(1\mu m) = \frac{3 \cdot 10^{-7} N \cdot (60 s)^2}{2 \cdot 150 kg} = 36 \mu m,$$

$$s(1mm) = \frac{3 \cdot 10^{-7} N \cdot (60 s)^2}{2 \cdot 150 kg} = 3,6 mm.$$

- d) Das Schlauchvolumen beträgt  $V = \pi L r^2$ , etwa  $\pi \cdot 2 m \cdot (0,02 m)^2 = 0,0025 m^3$ , die mittlere Masse eines Luftmoleküls aus Aufgabe 1.10 ist  $\bar{m} = 4,78 \cdot 10^{-26} kg$ , die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$  (s. Text vor Abschn. 1.3.4). Dann gilt

$$\frac{N}{t} = \Phi A = \frac{N A \langle v \rangle}{4 V} \quad \text{und} \quad A = \frac{4 V}{t \langle v \rangle}$$

Daraus folgt

$$A = \frac{4 \cdot 0,0025 m^3}{900 s} \sqrt{\frac{\pi \cdot 4,78 \cdot 10^{-26} kg}{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 293 K}} = 2,37 \cdot 10^{-8} m$$

und

$$R = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = 8,73 \cdot 10^{-5} m \approx 0,1 mm.$$

#### 1.14 Spannungskoeffizient

- a) Definition (s. Gl. (1.22)):  $\beta_V = (1/P)(\Delta P/\Delta T)_V = 1/T$ .

Daraus folgt

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{\beta_V P} = \frac{5 \cdot 10^5 Pa}{(293 K)^{-1} \cdot 20 \cdot 10^5 Pa} = 73,3 K.$$

- b) Betrachtet man die Luft als ideales Gas, so gilt  $dP/dT = Nk/V = P/T$

und

$$\Delta P = \Delta T \frac{P_n}{T_n} = \frac{25 K \cdot 10^5 Pa}{293 K} = 8,83 \cdot 10^3 Pa \approx 0,1 bar.$$

#### 1.15 Kompressionsfaktor

(Achtung:  $K^*$  darf nicht mit dem Kompressionsmodul  $K = \kappa^{-1}$  verwechselt werden.)

- a) Die Kurven sehen im Wesentlichen genauso aus wie in Abb. 1.16; nur der Ordinatenwert  $RT$  ändert sich. In Abb. 1.16 ist  $T = T_{tr}(H_2O) = 273,16 K$  und  $RT_{tr} = 2271 J/mol$ . Für  $T_r = 293 K$  wird  $RT_r = 2436 J/mol$ .
- b) Nach Abb. 11.1 wird das Gas bei isothermer Kompression irgendwann flüssig. Bei  $0^\circ C$  geschieht dies bei etwa 35 bar. Zum Verhalten bei kleineren Drücken s. Gl. (11.3). Bei nicht idealen Gasen ist  $K^* = 1 + B'(T)P$  mit einer temperaturabhängigen Konstanten  $B' > 0$  oder  $< 0$ .

### 1.16 Molekulares Trägheitsmoment

Die Gleichung (1.35) lautet  $\Theta = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2$ . (\*)

Da das Molekül um seinen Schwerpunkt rotieren soll (s. Abb. 1.22), gilt für diesen definitionsgemäß  $m_1 r_1 = m_2 r_2$ . Man setzt zur Abkürzung  $m_1 r_1 = m_2 r_2 = x$  und dieses in Gleichung (\*) ein. Dann folgt

$$\Theta = x r_1 + x r_2 = \frac{m_2 r_1 x + m_1 r_2 x + 2x^2}{m_1 + m_2}.$$

Wenn man das mit  $(m_1 + m_2)$  multipliziert, ergibt sich  $x^2 + x^2 = 2x^2$ .

### 1.17 Fliehkraft im Molekül

Es gilt  $F_f = m_i r_i \omega^2$  ( $i = H, Cl$ ) bzw.  $\omega^2 = F_f / (m_i r_i)$ .

Aus Gl. (1.36) und (1.39) folgt

$$T_{rot} = \frac{\Theta \omega^2}{3k} = \frac{\Theta}{3k} \cdot \frac{F_f}{m_i r_i}.$$

Man entnehme  $\Theta = 2,78 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$  und  $R_0 = 1,31 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  aus dem Text und setze für die Bindungsenergie  $E_b \approx F_b R_0 \approx F_f R_0$ .

Mit  $E_b = 5 \text{ eV} = 8,01 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

ergibt sich

$$F_b = \frac{E_b}{R_0} = \frac{8,01 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,31 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 6,12 \cdot 10^{-9} \text{ N}.$$

Für  $m_i r_i$  setzt man wieder näherungsweise

$$m(H) \cdot r(H) \approx m(H) \cdot R_0 = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1,31 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,18 \cdot 10^{-37} \text{ kg m}.$$

Alles eingesetzt ergibt sich mit  $F_f = F_b$

$$T_{rot}^{max} = \frac{\Theta}{3k} \cdot \frac{F_b}{m(H) \cdot R_0}.$$

In Zahlen:

$$T_{rot}^{max} = \frac{2,78 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 \cdot 6,12 \cdot 10^{-9} \text{ N}}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 2,18 \cdot 10^{-37} \text{ kg m}} = 18.850 \text{ K}$$

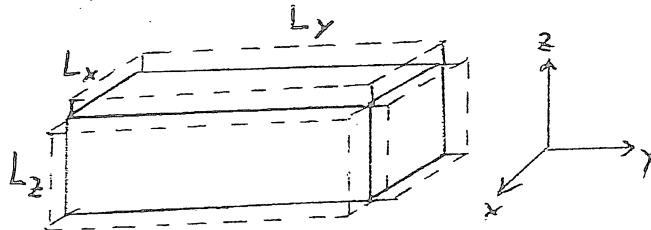
Die Zentrifugaldehnung des Moleküls wurde vernachlässigt.

### 1.18 Molekülschwingungen

Die Moden Nr. 4, 8 und 12 sind verboten, weil sich bei ihnen der Schwerpunkt verschiebt oder das Molekül sich um ihn dreht. Es gilt (s. Text) für die Anzahl der Moden  $z = 3N_m - 6 = 12$ , also müssen 3 von den 15 dargestellten Schwingungen verboten sein. Bei Nr. 4 und 12 rotiert das Molekül, bei Nr. 8 verschiebt sich der Schwerpunkt.

### 1.19 Ausdehnungskoeffizient

- a) Die Längenänderung zwischen  $-20$  und  $+30$  °C beträgt  $\Delta L = \alpha_p L \Delta T = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot 100 \text{ m} \cdot 50 \text{ K} = 5,5 \text{ cm}$ .
- b) Isotropie bedeutet  $\alpha_{p_x} = \alpha_{p_y} = \alpha_{p_z}$ . Die Volumenzunahme des Quaders



ist bei Vernachlässigung der Kantenteile

$$\begin{aligned} \Delta V &= L_y L_z \Delta L_x + L_z L_x \Delta L_y + L_x L_y \Delta L_z = \\ &= L_y L_z (L_x \alpha_{p_x} \Delta T) + L_z L_x (L_y \alpha_{p_y} \Delta T) + L_x L_y (L_z \alpha_{p_z} \Delta T) = \\ &= V \Delta T (\alpha_{p_x} + \alpha_{p_y} + \alpha_{p_z}) = V \Delta T \alpha_p. \end{aligned}$$

### 1.20 Regendruck

- a) Der kinetische Regendruck beträgt nach Gl. (1.7)

$$P_k = \frac{F}{A} = \frac{M \Delta v / \Delta t}{A}.$$

Die in  $\Delta t = 1 \text{ h}$  auf  $1 \text{ m}^2$  gefallene Menge  $M = \rho \Delta V$  ist mit  $\Delta V = IA \Delta t: 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 50 \text{ kg}$ . Das ergibt mit  $\Delta v = v$  bei flachem Dach

$$P_k = \frac{50 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}}{1 \text{ m}^2 \cdot 3600 \text{ s}} = 0,14 \text{ Pa}.$$

Bei einem um  $45^\circ$  geneigten Dach muss dies noch mit  $1/\sqrt{2}$  multipliziert werden:

$$P_{45^\circ} = \frac{0,14 \text{ Pa}}{\sqrt{2}} = 0,099 \text{ Pa}.$$

- b) Der statische Druck von 50 Liter auf  $1 \text{ m}^2$  beträgt  $P = Mg/A$ :

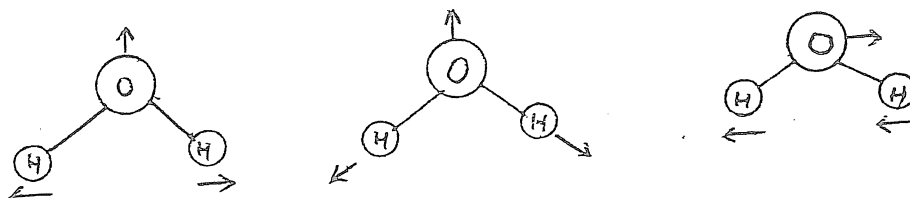
$$P_{\text{stat}} = \frac{50 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}{1 \text{ m}^2} = 491 \text{ Pa}.$$

Das ist etwa 3500mal größer als der kinetische Druck  $P_k$ .

### 1.21 Molekül-Freiheitsgrade

Es gibt 3 Freiheitsgrade der Translation und 3 der Rotation, weil es kein langgestrecktes Molekül ist. Außerdem gibt es 6 Schwingungsfreiheitsgrade, für jede Mode einen kinetischen und einen potenziellen.

Für ein nicht langgestrecktes Molekül gilt  $f_{\text{sch}} = 2z = 2(3N_m - 6)$  mit der Modenzahl  $z$  und der Atomzahl  $N_m$ . Bei den folgenden drei Moden bleibt der Schwerpunkt in Ruhe:



Insgesamt gibt es also 12 Freiheitsgrade.

### 1.22 Luftblasen in Flüssigkeiten

Beide Blasen haben dieselbe Molekülzahl und anfangs dieselbe innere Energie  $U = fNkT/2$ . Es gilt der erste Hauptsatz  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ . Beide Blasen leisten Arbeit gegen den Druck wegen ihrer Ausdehnung. Die Blase in Wasser nimmt keine Wärme auf:  $\Delta U_w = \Delta W_w < 0$ . Diejenige in Glyzerin nimmt  $\Delta Q_g$  auf, und es gilt im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur  $\Delta U_g = \Delta Q_g + \Delta W_g = 0$ . Daraus folgt wegen  $\Delta U \sim \Delta T$ :  $\Delta T_w < 0$  und  $\Delta T_g = 0$ . Aus  $V = NkT/P$  erhält man

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \frac{Nk}{P} dT - \frac{V}{P} dP.$$

Der zweite Term ist für beide Blasen gleichgroß, der erste wegen

$\Delta T_w < \Delta T_g$  für die Blase in Wasser kleiner. Daher hat diese an der Oberfläche das kleinere Volumen.

### 1.23 Partialdrücke

Der Partialdruck einer Komponente  $i$  ist definiert als  $P_i = N_i kT/V$ , und es gilt  $\sum_i P_i$  gleich dem Gesamtdruck  $P$ . Die Teilchendichte der Komponente  $i$ ,  $N_i/V$ , ist proportional zu ihrem Gewichtsanteil  $\mu_i$ , dividiert durch die relative Molmasse  $M_i^{\text{mol}}$ . Es gilt nämlich mit der Molekülmasse  $m_i$ :

$$\frac{N_i}{V} = \frac{M_i}{V m_i} = \frac{M_i}{V M_i^{\text{mol}} u} = \frac{M_i \sum_i M_i}{V M_i^{\text{mol}} u} = \text{const.} \cdot \frac{\mu_i}{M_i^{\text{mol}}}$$

( $u$  atomare Masseneinheit). Damit erhält man für das Verhältnis

$$\frac{P_i}{P_n} = \frac{\mu_i / M_i^{\text{mol}}}{\sum_i \mu_i / M_i^{\text{mol}}},$$

und mit den Zahlenwerten ( $P_n = 1 \text{ bar}$ ):

$$P_c^{CO_2} = \frac{0,05/44 \cdot 1 \text{ bar}}{75,0/28 + 23,5/32 + 1,5/40 + 0,05/44} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ bar.}$$

#### 1.24 Raumheizung

Der Luftdruck bleibt konstant, weil er sich durch Ritzen und Poren in Wänden dem äußeren Luftdruck anpasst. Das Volumen ist ebenfalls konstant. Wegen  $P = NkT/V$  muss bei wachsender Temperatur die Molekülzahl  $N$ , das heißt, die Dichte im Raum abnehmen:

$$\Delta N = \frac{PV}{k} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) = - \frac{PV}{k T^2} \Delta T.$$

Wegen  $U = 5NkT/2$  für Luft bei Raumtemperatur (s. Abb. 1.21) gilt  $U = 5PV/2$ . Da  $P$  und  $V$  konstant sind, gilt das auch für  $U$ . Für  $V = 50 \text{ m}^3$ ,  $T = 293 \text{ K}$  und  $\Delta T = 10 \text{ K}$  ergibt sich

$$\Delta N = - \frac{1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 50 \text{ m}^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot (293 \text{ K})^2} = - 4,26 \cdot 10^{24}.$$

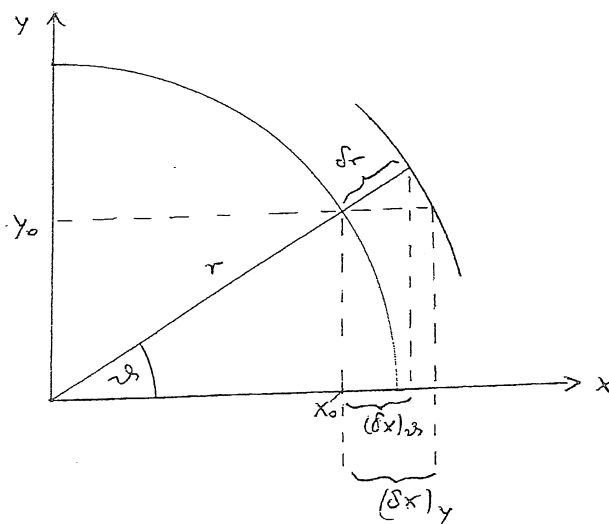
Das entspricht der Molekülzahl in  $1/6 \text{ m}^3$  bei Normalbedingungen (s. Aufgabe 1.10).

Wenn man nicht nur die innere sondern die Gesamtenergie  $E = U + Nmc^2$  betrachtet, so nimmt  $E$  wegen  $\Delta N < 0$  ab, und zwar erheblich. Zahlenbeispiel: Für  $\Delta T = 10 \text{ K}$  und  $V = 50 \text{ m}^3$  ergibt sich  $\Delta E \approx -1,8 \cdot 10^{16} \text{ J}$ .

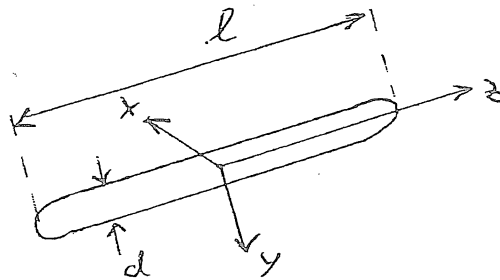
#### 1.15 Partielle Differenziale

Wir haben übersehen, was beim Differenzieren jeweils konstant gehalten werden muss: Im ersten Fall war es  $y$ , im zweiten  $\cos \vartheta$ . Daher unterscheiden sich die beiden Ableitungen. Für gleiches  $dr$  erhält man bei konstantem  $\vartheta$  ein kleineres  $dx$  als bei konstantem  $y$ :

$$(\delta x)_y = \frac{r}{x} \delta r = \frac{\delta r}{\cos \vartheta}, \quad (\delta x)_{\cos \vartheta} = \frac{x}{r} \delta r = \cos \vartheta \cdot \delta r.$$



1.26 Staub in der Luft



Bei freier Rotation dreht sich das Teilchen um seinen Schwerpunkt. Die Rotationsenergie ist nach Gl. (1.36)

$$\mathcal{E}_{\text{rot}} = \frac{L_x^2}{2 \Theta_x} + \frac{L_y^2}{2 \Theta_y} + \frac{L_z^2}{2 \Theta_z}$$

( $L_i$  Drehimpulskomponenten,  $\Theta_i$  Trägheitsmomente,  $i = x, y, z$ ). Aus der Mechanik ist die Beziehung  $\Theta = \rho \int_V r_{\perp}^2 dV$  bekannt ( $r_{\perp}$  senkrechter Abstand zur Drehachse,  $\rho$  Massendichte). Daraus folgt  $\Theta_z \ll \Theta_x = \Theta_y$ . Der Gleichverteilungssatz sagt, dass jede Komponente  $kT/2$  zur Rotationsenergie beiträgt. Dann muss auch  $L_z \ll L_x = L_y$  sein, das heißt, das Teilchen rotiert praktisch nur um die x- und die y-Achse. Die Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$  erhalten wir ebenfalls aus Gl. (1.36):

$$\mathcal{E}_{\text{rot}, i} = \frac{1}{2} \Theta_i \omega_i^2 = \frac{1}{2} kT.$$

$\Theta_{x,y}$  ist für einen dünnen Stab gleich  $m \ell^2 / 12$  (s. Lehrbücher der Mechanik). Mit

$$m = \rho V \approx \rho \ell \pi r^2 = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}} \cdot 10^{-7} \text{m} \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-9} \text{m})^2 \approx 8 \cdot 10^{-21} \text{kg}$$

wird

$$\Theta_{x,y} = \frac{1}{12} \cdot 8 \cdot 10^{-21} \text{kg} \cdot (10^{-7} \text{m})^2 \approx 6,7 \cdot 10^{-36} \text{kg m}^2$$

und

$$\omega = \sqrt{\frac{kT}{\Theta}} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K} \cdot 293 \text{K}}{6,7 \cdot 10^{-36} \text{kg m}^2}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ rad/s}.$$

## Aufgaben zu Kapitel 2

### 2.1 Kombinatorik

- a) Zeigen Sie, dass eine "Kombination von  $n$  aus  $N > n$  Elementen zur Klasse  $n$  mit Wiederholungen", das heißt, die Größe  $\omega = (N+n-1)! / [(N-1)! n!]$  mit  $N$  und  $n$  monoton zunimmt. Genauer gesagt ist das die Anzahl der Möglichkeiten,  $n$  von  $N$  Objekten auszuwählen, wobei jedes der  $n$  Objekte auch mehrfach vorkommen kann.
- b) Zeigen Sie an einem einfachen Zahlenbeispiel, dass die Kästchendarstellung in Abb. 2.3 und die Wanddarstellung in Abb. 3.11 für die Anzahl der Kombinationen äquivalent sind.

### 2.2 Gekoppelte Systeme

- a) Berechnen Sie die Kombinationen  $\omega^* = \omega_1 \omega_2$ ,  $\omega_i = (N+n_i-1)! / [(N-1)! n_i!]$  für die Verteilung der Energie auf zwei gekoppelte Systeme mit  $N_1 = N_2 = N = 20$  Teilchen mit  $n_1 + n_2 = n = 30$  Energiequanten und skizzieren Sie die Verteilungsfunktion. (Beispiel: zwei atomare Cluster in thermischem Kontakt.) Die relative Breite  $\Delta n / \bar{n}$  der Verteilungskurve  $\omega^*(n_i)$  an der Stelle  $\omega_{\max}^* / 2$  schrumpft mit wachsendem  $N$  proportional zu  $1/\sqrt{N}$  (Herleitung s. Abschn. 2.6). Dies kann man sehen, wenn man mehrere solche Kurven mit verschiedenem  $N$  mit einem programmierbaren Rechner erzeugt.
- b) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeiten  $P = \omega^* / \sum_n \omega_n^*$  für die verschiedenen Kombinationen in Aufgabe a).

### 2.3 Extremum der Zustandszahl $\omega^*$

- a) Verifizieren Sie die Aussagen von Gl. (2.1) und (2.6) für monotone Funktionen  $\omega_1, \omega_2$  anhand von einfachen Funktionen, z. B.  $\omega_1 = 0,1 U_1^2$ ,  $U_2 = 10 - U_1$ ;  $\omega_2(U_2)$  gleich  $\omega_1(U_1)$  gespiegelt an  $U_1 = 5$  im Bereich  $0 \leq \{U_1, U_2\} \leq 10$ .
- b) Bestimmen Sie die Lage der Extrema von  $\omega^* = \omega_1 \omega_2$  und zeigen Sie, welches davon ein Maximum ist.

### 2.4 Phasenräume

Zeichnen Sie Trajektorien im Phasenraum für folgende Objekte:

- a) Ein ebenes Pendel ( $x, \dot{x}$  und  $\varphi, \dot{\varphi}$ );
- b) ein Kreispendingel ( $x, \dot{x}, y, \dot{y}, \varphi, \dot{\varphi}, \theta, \dot{\theta}$ ) ungedämpft und gedämpft;

- c) einen Fallschirmspringer mit Berücksichtigung der Höhenabhängigkeit der Luftdichte;
- d) einen senkrecht nach oben geworfenen Ball.

### 2.5 Stirling-Näherung für $\Omega_1$

- a) Berechnen Sie das Verhältnis der aus Gl. (2.19) und (2.25) gewonnenen Zustandszahlen für 1 Teilchen. Warum ist es nicht gleich 1?
- b) Ab welchem Wert  $x$  weicht die Stirling-Näherung für  $\ln(x!)$  nach Gl. (2.23) um weniger als 1% vom vereinfachten Ausdruck  $x! = (x/e)^x$  ab?

### 2.6 Kugelschalen

Überlegungen zur Näherung für das Volumen einer dünnen Kugelschale.

- a) Berechnen Sie den Unterschied  $\Delta$  zwischen dem exakten Schalenvolumen und der Näherung  $4\pi R^2 \delta R$ . Berechnen Sie das Verhältnis von  $\Delta$  zum Kugelvolumen  $V_k$  für  $\delta R/R = 0,1$  und  $0,01$ .
- b) Wie dick darf eine Grapefruitschale höchstens sein, damit bei einer Frucht von 15 cm Außendurchmesser weniger als etwa 10% des Gesamtvolumens auf die Schale entfallen?

### 2.7 Energieschale für eine Luftblase

Schätzen Sie die Zahlen in der Ungleichung (2.32),  $\Delta U_{\min} \ll \oint U \ll \Delta U_{\text{mess}}$ , für eine Luftblase von 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser ab, die bei Normaldruck im Eis der Antarktis bei  $T = -40^\circ\text{C}$  eingeschlossen ist (Messgenauigkeit  $10^{-3}$ ). Wie dick darf die Energieschale in diesem Fall höchstens und wie dick muss sie mindestens sein?

### 2.8 Argonatom

- a) Berechnen Sie die folgenden Kenngrößen für ein Argonatom im Grundzustand in einem eindimensionalen Behälter der Länge  $L = 1,0\text{ m}$ :  
 $\lambda, \varepsilon, p, v, t = L/v, T = \varepsilon/\kappa$ .
- b) Das Atom ist ein Quantenobjekt und darf daher nicht klassisch betrachtet werden. Wie groß ist seine Ortsunschärfe nach Gl. (2.13), wenn man den Impuls auf 1,0% genau misst?

### 2.9 Quadratsumme und Zustandszahl

Programmieren Sie die Funktion  $\sum n_i^2 = f(\omega)$  für noch größere  $n_i$  als in Abb. 2.20 und zeichnen Sie die Mittelung durch eine Parabel ein oder berechnen Sie sie.



### 2.10 Kleine Wahrscheinlichkeiten

Letzte 10 Millionen Jahren haben im Mittel  $N_a = 10^6$  Affen auf der Erde gelebt. Wenn diese alle während ihres ganzen Lebens auf Schreibmaschinen mit  $N_t = 45$  Tasten wahllos mit  $N_s = 10$  Anschlägen pro Sekunde herumgehackt hätten. Wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass einmal der komplette Text von Goethes Faust ( $N_f = 6 \cdot 10^5$  Anschläge) entstanden wäre?

### 2.11 Quantenmaße

- Prüfen Sie die Maßeinheiten in Gl. (2.29).
- Die Größe  $V_Q = [4\pi mU / (3Nh^2)]^{-3/2}$  wird "Quantenvolumen" genannt, die dritte Wurzel daraus "Quantenlänge"  $\ell_Q$  (auch "thermische de-Broglie-Länge"). Berechnen Sie diese Größen für das einatomige ideale Gas Argon bei 273 K.
- Zeigen Sie, dass die de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$ , Gl. (2.55), mit  $v = \langle v \rangle$  aus Tabelle 1.1 größenordnungsmäßig der Quantenlänge  $\ell_Q$  entspricht.

### 2.12 Kontrolle der Gleichung (2.25)

Rechnen Sie den Übergang von Gl. (2.21) zu Gl. (2.25) nach.

### 2.13 Maximum von $\Omega^*(U_1)$

Zeigen Sie, dass die Funktion  $\Omega^*(U_1)$  (Gl. (2.37)) für ideale Gase ein einziges Maximum im Bereich  $0 < U_1 < U^*$  besitzt.

### 2.14 Zustandszahl für ein ideales Gas

Berechnen Sie, ausgehend von der quantenmechanischen Energie  $U$  (Gl. (2.67)), die Zustandszahl  $\Omega_N$  (Gl. (2.25)) für ein ideales Gas mit unterscheidbaren Teilchen.

### 2.15 Volumen und Oberfläche einer N-dimensionalen Kugel\*

Zeigen Sie, dass mit wachsender Dimensionszahl  $N$  das Volumen einer Kugel in einer dünnen äußeren Schale konzentriert wird.

## Lösungen zu Kapitel 2

### 2.1 Kombinatorik

a)  $N \rightarrow N+1$ :  $\frac{\omega(N+1)}{\omega(N)} = \frac{(N+n)!(N-1)!n!}{N!n!(N+n-1)!} = \frac{N+n}{N} \geq 1;$

$n \rightarrow n+1$ :  $\frac{\omega(n+1)}{\omega(n)} = \frac{(N+n)!(N-1)!n!}{(N-1)!(n+1)!(N+n-1)!} = \frac{N+n}{n+1} \geq 1.$

Das ist gleich 1 für  $N=1$  und  $>1$  für  $N>1$ .

b)



⋮

$n = 2$  Quanten

$N = 3$  Kästchen

$\omega = 6$  wie in Abb. 2.3



⋮

$q = 2$  Quanten

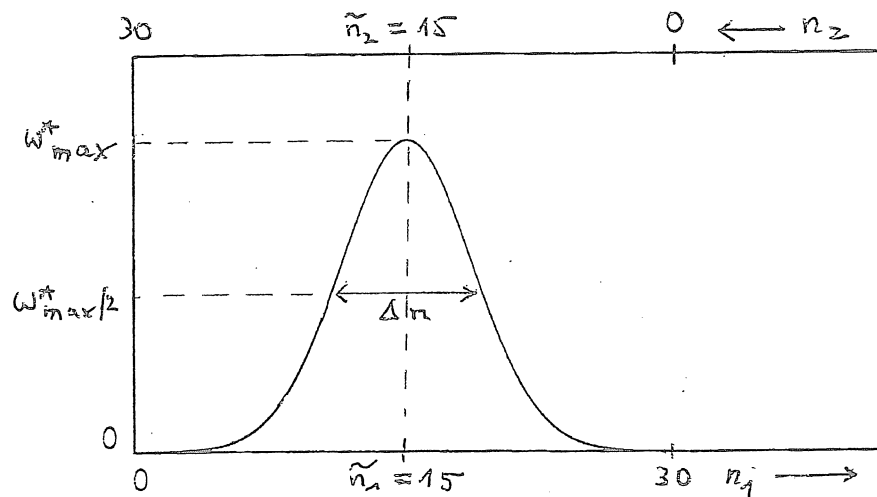
$N = 3$  Oszillatoren (2 Wände)

$\omega = 6$  wie nach Gl. (3.18)

### 2.2 Gekoppelte Systeme

a)	$n_1$	$\omega_{n_1}$	$n_2$	$\omega_{n_2}$	$\omega^* = \omega_1 \omega_2$	$P = \omega^* / \sum \omega^*$
	0	1	30	$1,89 \cdot 10^{13}$	$1,89 \cdot 10^{13}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$
	2	210	28	$7,00 \cdot 10^{12}$	$1,47 \cdot 10^{15}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$
	4	8855	26	$2,44 \cdot 10^{12}$	$2,16 \cdot 10^{16}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$
		↓		↓	↓	↓
	10	$2,00 \cdot 10^7$	20	$6,89 \cdot 10^{10}$	$1,38 \cdot 10^{18}$	0,0437
		↓		↓	↓	↓
	14	$8,19 \cdot 10^8$	16	$4,06 \cdot 10^9$	$3,33 \cdot 10^{18}$	0,105
$\tilde{n}_1 = \tilde{n}_2 =$	15	$1,85 \cdot 10^9$	15	$1,85 \cdot 10^9$	$3,43 \cdot 10^{18}$	0,109 Maximum!
	16	$4,06 \cdot 10^9$	14	$8,19 \cdot 10^8$	$3,33 \cdot 10^{18}$	0,105
		↓		↓	↓	↓
	20	$6,89 \cdot 10^{10}$	10	$2,00 \cdot 10^7$	$1,38 \cdot 10^{18}$	0,0437
		↓		↓	↓	↓
	26	$2,44 \cdot 10^{12}$	4	8855	$2,16 \cdot 10^{16}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$
	28	$7,00 \cdot 10^{12}$	2	210	$1,47 \cdot 10^{15}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$
	30	$1,89 \cdot 10^{13}$	0	1	$1,89 \cdot 10^{13}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$
<hr/>						
					$\sum \omega^* = 3,16 \cdot 10^{19}$	

Zu b):  $\sum \omega^* = \frac{(2N+n-1)!}{n!(2N-1)!} = 3,16 \cdot 10^{19}$

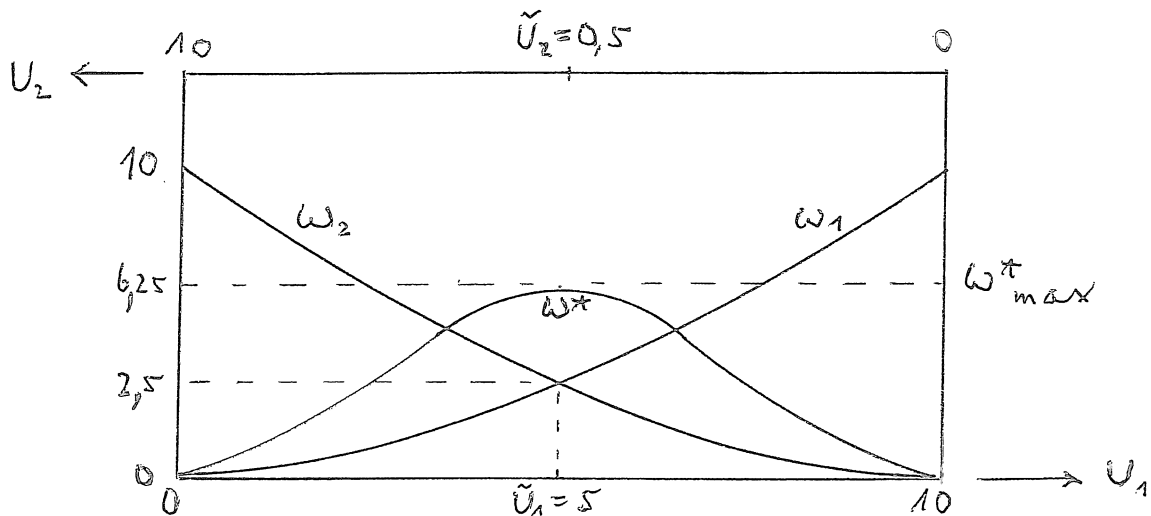


### 2.3 Extremum der Zustandszahl $\omega^*$

a) Für  $\omega_1 = 0,1 U_1^2$  folgt mit  $U_2 = 10 - U_1$ :  $\omega_2(U_1) = 0,1 U_1^2 - 2 U_1 + 10$  und

$$\omega_2(U_2) = 0,1 U_2^2.$$

Es gilt dann:  $\omega^*(U_1) = \omega_1 \cdot \omega_2 = 0,01 U_1^4 - 0,2 U_1^3 + U_1^2$ .



Die Bedingung für ein Extremum lautet:  $\frac{\partial \ln \omega_1(U_1)}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln \omega_2(U_2)}{\partial U_2}$ .

$$\ln \omega_1(U_1) = \ln 0,1 + 2 \ln U_1, \quad \frac{\partial \ln \omega_1(U_1)}{\partial U_1} = \frac{2}{U_1},$$

$$\ln \omega_2(U_2) = \ln 0,1 + 2 \ln U_2, \quad \frac{\partial \ln \omega_2(U_2)}{\partial U_2} = \frac{2}{U_2}.$$

Also existiert ein Extremum.

b) Die Lage der Extrema folgt aus

$$\frac{\partial W^*(U_1)}{\partial U_1} = 0,04U_1^3 - 0,6U_1^2 + 2U_1 = 0.$$

Extrema liegen bei  $U_1 = 0, 5$  und  $10$ . Bei  $5$  ist  $\omega^*(5) = 6,25$ .

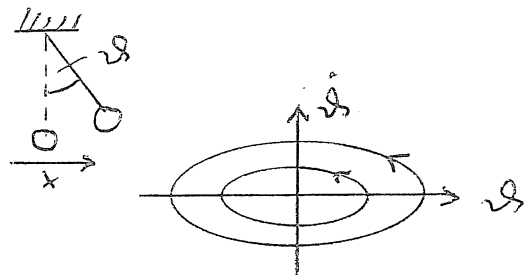
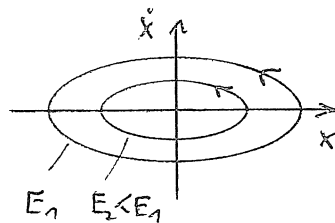
Die zweite Ableitung lautet

$$\frac{\partial^2 W^*(U_1)}{\partial U_1^2} = 0,12U_1^2 - 1,2U_1 + 2.$$

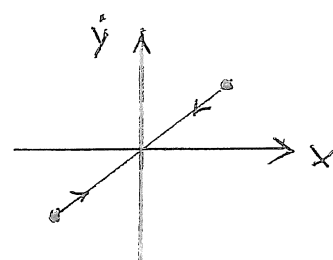
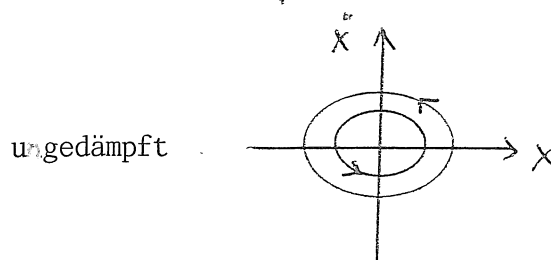
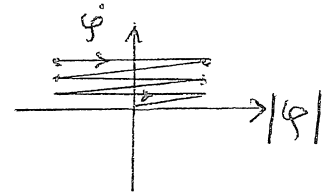
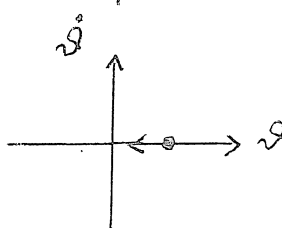
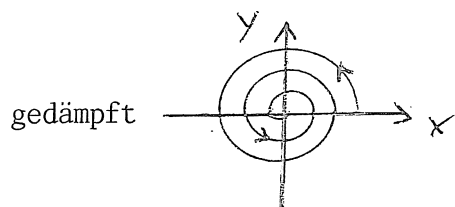
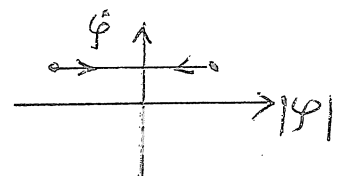
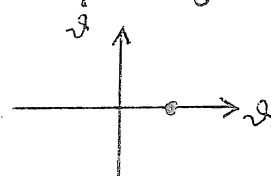
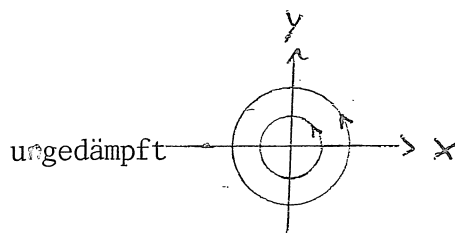
Das ist  $< 0$  für  $U_1 = 5$  (Maximum) und  $> 0$  für  $U_1 = 0$  oder  $10$  (Minimum).

## 2.4 Phasenräume

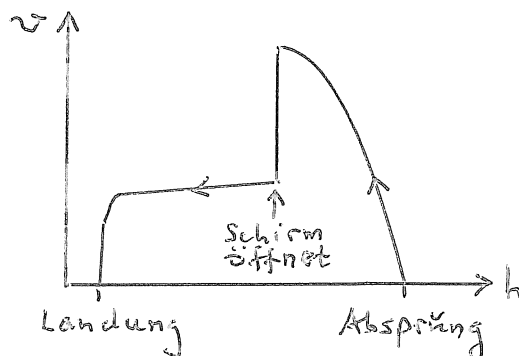
a) ebenes Pendel



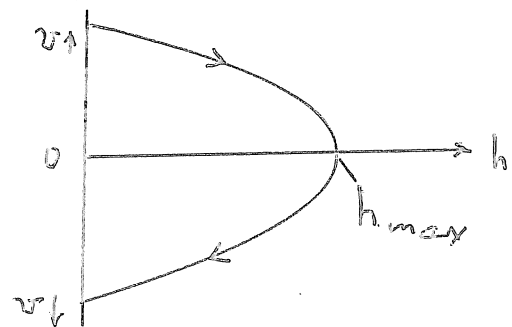
b) Kreispendel (Auswahl)



c) Fallschirmspringer



d) Ball



## 2.5 Stirling-Näherung für $\Omega_1$

a) Gleichung (2.19) lautet

$$\Omega_1 = 4\sqrt{2} \pi \frac{V}{h^3} m^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \delta \varepsilon$$

und Gleichung (2.25)

$$\Omega_{N=1} = \frac{4\pi}{3} e^{3/2} \frac{V}{h^3} m^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \delta \varepsilon.$$

Das Verhältnis beider ist

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_{N=1}} = \frac{3\sqrt{2}}{e^{3/2}} = 0,947.$$

Das ist ungleich 1, weil die Stirling-Näherung in Gl. (2.25) für kleine N die Zahl  $\Omega_N$  etwas zu groß macht.

b) Gleichung (2.23) lautet  $\ln(x!) = \ln \sqrt{2\pi x} + x \ln x - x$ . Dies, dividiert durch den einfacheren Ausdruck, ist

$$\frac{x \ln x - x + \ln \sqrt{2\pi x}}{x \ln x - x} = 1 + \frac{\ln \sqrt{2\pi x}}{x \ln x - x}. \text{ Die Bedingung lautet nun}$$

$$\frac{\ln \sqrt{2\pi x}}{x \ln x - x} < \alpha \approx 0,01, \quad \ln \sqrt{2\pi x} < \alpha x \ln x - \alpha x,$$

$$\sqrt{2\pi x} < e^{\alpha x \ln x} \cdot e^{-\alpha x} = x^{\alpha x} e^{-\alpha x}.$$

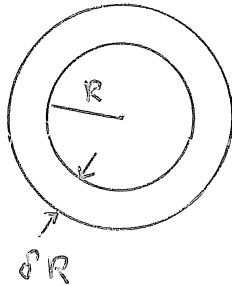
Lösung dieser transzendenten Gleichung: probieren, graphisch oder numerisch.

Probieren liefert mit  $\alpha = 0,01$ :  $x = 90 \rightarrow 23,8 < 23,33$ ,  
 $x = 91 \rightarrow 23,91 < 24,41$ .

Also ist  $\tilde{x} \approx 90,5$ .

## 2.6 Kugelschalen

a) Das exakte Volumen sei mit  $V_{\text{ksch}}$  bezeichnet, das genäherte mit  $V'$ :



$$\begin{aligned} V_{\text{ksch}} &= \frac{4\pi}{3} [(R + \delta R)^3 - R^3] = \\ &= \frac{4\pi}{3} [R^3 + 3R^2\delta R + 3R(\delta R)^2 + (\delta R)^3 - R^3] = \\ &\approx \frac{4\pi}{3} \cdot 3R^2\delta R = 4\pi R^2 \delta R \equiv V'. \end{aligned}$$

$$\Delta \equiv V_{\text{ksch}} - V' = \frac{4\pi}{3} [3R(\delta R)^2 + (\delta R)^3].$$

Das Verhältnis von  $\Delta$  zum Kugelvolumen lautet

$$\frac{\Delta}{\frac{4\pi}{3} R^3} = 3 \left( \frac{\delta R}{R} \right)^2 + \left( \frac{\delta R}{R} \right)^3 \equiv \frac{\Delta}{V_K}.$$

Es ergibt sich für  $\delta R/R = 0,1$ :  $\Delta/V_K = 3 \cdot 10^{-2} + 10^{-3} = 0,031$

und für  $\delta R/R = 0,01$ :  $\Delta/V_K = 3 \cdot 10^{-4} + 10^{-6} = 0,000301$ .

b) Der Außendurchmesser ist  $2(R + \delta R) = 15 \text{ cm}$ . Die Bedingung lautet

$$V_{\text{ksch}} \leq 0,1 V_{\text{ges}}. \text{ Das heißt } \frac{4\pi}{3} [(R + \delta R)^3 - R^3] \leq 0,1 \cdot \frac{4\pi}{3} (R + \delta R)^3,$$

$$0,9 (R + \delta R)^3 - R^3 \leq 0.$$

Die Näherung lautet  $0,9 [R^3 + 3R^2\delta R + 3R(\delta R)^2 + (\delta R)^3] - R^3 \leq 0,$

$$2,7 R^2 \delta R - 0,1 R^3 \lesssim 0, \quad 2,7 \delta R \lesssim 0,1 R,$$

$$\delta R \lesssim 0,28 \text{ cm}.$$

Daraus folgt für den Innenradius  $R = (R + \delta R) - \delta R = (7,5 - 0,28) \text{ cm} = 7,22 \text{ cm}$ .

Die Probe ergibt  $V_{\text{ges}} = 1767 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{ksch}} = 183 \text{ cm}^3$ . Also war die Näherung etwas zu grob um  $V_{\text{ksch}}/V_{\text{ges}} = 0,1$  zu liefern.

## 2.7 Energieschale für Luftblase

Für Gleichung (2.32) braucht man:  $\Delta U_{\text{min}} = h^2/(8mL^2)$ ,  $U = 5NkT/2$ ,  $\bar{m} = 4,8 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ,  $T = 233 \text{ K}$ ,  $L = 1,0 \mu\text{m}$  ( $\bar{m}$  aus Aufgabe 1.10). Dann folgt mit

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot (4\pi/3) (5 \cdot 10^{-7} \text{ m})^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 233 \text{ K}} = 1,6 \cdot 10^7;$$

$$\Delta U_{\text{min}} = \frac{(6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{8 \cdot 4,8 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ m})^2} = 4,5 \cdot 10^{-30} \text{ J},$$

$$\Delta U_{\text{mes}} = 10^{-3} U = 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 1,6 \cdot 10^7 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 233 \text{ K} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ J}.$$

Bei  $\Delta U_{\text{min}}$  wurde  $L$  durch  $L/2$  ersetzt wegen der Kugelform der Luftblase.

Gleichung (2.32) lautet damit  $\Delta U_{\min} \ll \oint U \ll \Delta U_{\text{mes}}$   
 $10^{-30} \text{ J} \ll \oint U \ll 10^{-16} \text{ J}$

Daraus folgt für die Energieschale  $10^{-28} \text{ J} \lesssim \oint U \lesssim 10^{-18} \text{ J}$  und als optimale Dicke etwa  $10^{-23} \text{ J}$ .

## 2.8 Argonatom

a) Aus Tab. 1.1 entnimmt man  $m = 6,6 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ . Dann erhält man aus Gl. (2.58)

$\lambda_1 = 2,0 \text{ m}$ , und mit  $n = 1$

aus Gl. (2.60)

$$\varepsilon_1 = \frac{(6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2 \cdot 1}{8 \cdot 6,6 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 1,0 \text{ m}^2} = 8,3 \cdot 10^{-42} \text{ J}$$

aus Gl. (2.59)

$$p_1 = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 1}{2 \cdot 1,0 \text{ m}} = 3,3 \cdot 10^{-34} \text{ kg m/s}$$

und ferner  $v = p/m = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ ,  $t = L/v = 2,0 \cdot 10^8 \text{ s} \approx 6,5 \text{ a}$ ,  $T = \varepsilon/k = 6,0 \cdot 10^{-20} \text{ K}$ .

b) Nach Gl. (2.13) gilt  $\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-34} \text{ kg m/s}} = 15,9 \text{ m}$   
 $(\gg L!)$

## 2.9 Quadratsumme und Zustandszahl

## 2.10 Kleine Wahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit, lauter richtige Tasten in der richtigen Reihenfolge anzuschlagen, ist  $P_1 = (1/N_f)^{N_f} = (1/45)^{5 \cdot 10^5} = 10^{-826.606}$ .

In  $t = 10^7$  Jahren bzw. ca.  $3 \cdot 10^{14}$  Sekunden können von jeweils einem Affen maximal  $tN_s = 3 \cdot 10^{14} \text{ s} \cdot 10/\text{s} = 3 \cdot 10^{15}$  Anschläge gemacht werden. Der Faust kann mit jedem derselben beginnen, mit Ausnahme der restlichen  $(N_f - 1) = 5 \cdot 10^5 - 1$ . Daher gibt es  $N_i = tN_s - (N_f - 1) = 3 \cdot 10^{15} - (5 \cdot 10^5 - 1) \approx 3 \cdot 10^{15}$  mögliche Anfänge. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Affe den Faust richtig schreibt, ist dann  $P_2 = P_1 \cdot N_i = 10^{-826.606} \cdot 3 \cdot 10^{15} = 3 \cdot 10^{-826.591}$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass einer von allen  $10^6$  gleichzeitig lebenden Affen den Faust erhält ist  $P_f = P_2 \cdot N_a = 3 \cdot 10^{-826.591} \cdot 10^6 = 3 \cdot 10^{-826.585}$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass es in 10 Mill. Jahren einer geschafft hat, ist  $P_f' = 10^7 P_f = 3 \cdot 10^{-826.578}$ .

(Das ist zwar sehr klein gegen  $1/\Omega_A \approx 10^{-26}$  für 1 Atom in  $1 \text{ dm}^3$ , aber groß gegen die Wahrscheinlichkeit, einen Liter Argon in einem ganz bestimmten Mikrozustand zu finden, nämlich  $1/\Omega_N = 10^{-10^{23}}$ .)

## 2.11 Quantenmaße

- a) Für die dimensionsbehafteten letzten drei Terme der Gleichung (2.29) lauten die Einheiten

$$\left[ V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{[K]^{3/2} [J]^{3/2} [m]^3}{([J \cdot s])^3} = 1.$$

Daher ist das Argument des Logarithmus dimensionslos.

- b) Für ein ideales einatomiges Gas ersetzt man  $U$  durch  $3NkT/2$  und erhält

$$V_Q = \left( \frac{4\pi m \cdot 3kT}{3h^2 \cdot 2} \right)^{-3/2} = \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \right)^3.$$

Mit den Werten aus Tab. 1.1 ergibt sich

$$V_Q = \left( \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{(2\pi \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3,77 \cdot 10^{-21} \text{ J})^{1/2}} \right)^3 = 4,68 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3.$$

Die Quantenlänge ist dann

$$\ell_Q = V_Q^{1/3} = 1,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

- c) Die de-Broglie-Wellenlänge ist nach Gl. (2.55) mit  $\langle v_{th} \rangle$  aus Tab. 1.1

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \langle v_{th} \rangle} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 381 \text{ m/s}} = 2,62 \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

Das ist vergleichbar in der Größenordnung mit  $\ell_Q$  aus Aufgabe b).

## 2.12 Kontrolle der Gleichung (2.25)

Die Gleichung (2.21) lautet  $\Phi = V_r^{(N)} \cdot V_p^{(N)}$

mit  $V_r^{(N)} = V^N$  und  $V_p^{(N)} = A^{(N)} (3N\text{-Kugel}) \cdot \delta R = \frac{\pi^{3N/2} \cdot 3N R^{3N-1}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \delta R.$

Die Gamma-Funktion lautet genähert

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \left(\frac{3N}{2}\right)! \approx \sqrt{2\pi \cdot 3N/2} \left(3N/2e\right)^{3N/2}.$$

Mit  $R = \sqrt{2mU}$  und  $\delta R = \sqrt{m/(2U)} \delta U$  ergibt sich

$$\begin{aligned} V_p^{(N)} &\equiv \delta V_{sch}^{(N)} = \frac{\pi^{3N/2} \cdot 3N (2mU)^{\frac{3N}{2}-\frac{1}{2}} \sqrt{m/(2U)} \delta U}{\sqrt{3\pi N} (3N/2e)^{3N/2}} = \\ &= \frac{\pi^{3N/2} \sqrt{3N} (2e)^{3N/2} (2mU)^{(3N-1)/2} m^{1/2} \delta U}{\sqrt{e} (3N)^{3N/2} (2U)^{1/2}} = \\ &= \sqrt{\frac{3N}{\pi}} \left( \frac{2\pi e}{3N} \right)^{3N/2} \frac{2^{3N/2}}{2} m^{3N/2} U^{3N/2-1} \delta U = \\ &= \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} \left( \frac{4\pi e m}{3N} \right)^{3N/2} U^{3N/2-1} \delta U. \end{aligned}$$



Damit wird  $\Omega_N(V, U, N, \delta U) \equiv V_r^{(N)} \cdot V_p^{(N)} / h^{3N} =$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} \left( \frac{4\pi e m}{3N} \right)^{3N/2} U^{3N/2-1} \delta U =$$

$$= \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} \left( \frac{4\pi m}{3N} \right)^{3N/2} \left( \frac{e}{N} \right)^{3N/2} V^N U^{3N/2-1} \delta U.$$

Das stimmt mit Gl. (2.25) überein.

### 2.13 Maximum von $\Omega^*(U_1)$

Die Gleichung (2.37) lautet  $\Omega^*(U_1) = \Omega_1(U_1) \cdot \Omega_2(U^* - U_1)$ .

Für ideale einatomige Gase gilt  $\Omega \approx C \cdot U^{3N/2}$

mit einer von U unabhängigen Konstanten  $C(m, N, V)$ .

Für zwei Gase mit  $N_1 \neq N_2$  gilt  $\Omega^*(U_1) = C_1 U_1^{3N_1/2} \cdot C_2 (U^* - U_1)^{3N_2/2}$ .

Falls  $N_1 = N_2 = N$  folgt daraus  $\Omega^*(U_1) = C_1 C_2 U_1^{3N/2} (U^* - U_1)^{3N/2}$

und  $\ln \Omega^*(U_1) = \ln(C_1 C_2) + \frac{3N}{2} \ln U_1 + \frac{3N}{2} \ln (U^* - U_1)$ .

Damit ist

$$\frac{\partial \ln \Omega^*(U_1)}{\partial U_1} = \frac{3N}{2U_1} + \frac{3N}{2} \frac{\partial \ln (U^* - U_1)}{\partial (U^* - U_1)} \cdot \frac{\partial (U^* - U_1)}{\partial U_1} =$$

$$= \frac{3N}{2U_1} - \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{U^* - U_1} = \frac{3N}{2U_1} - \frac{3N}{2U_2}.$$

Daraus folgt mit  $U_2 = U^* - U_1$  und  $\partial U_2 / \partial U_1 = -1$

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega^*(U_1)}{\partial U_1^2} = - \frac{3N}{4U_1^2} + \frac{3N}{4U_2^2} \cdot \frac{\partial U_2}{\partial U_1} = - \frac{3N}{4U_1^2} - \frac{3N}{4U_2^2},$$

also  $-\frac{3N}{4} \left( \frac{1}{U_1^2} + \frac{1}{U_2^2} \right) < 0$ . Das heißt,  $\Omega^*(U_1)$  besitzt ein Maximum an der Stelle  $\tilde{U}_1 = \tilde{U}_2$ .

Falls  $N_1 \neq N_2$  ergibt sich  $\ln \Omega^*(U_1) = \ln(C_1 C_2) + \frac{3N_1}{2} \ln U_1 + \frac{3N_2}{2} \ln U_2$ ,

$$\frac{\partial \ln \Omega^*(U_1)}{\partial U_1} = \frac{3N_1}{2U_1} + \frac{3N_2}{2U_2} (-1),$$

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega^*(U_1)}{\partial U_1^2} = - \frac{3N_1}{4U_1^2} - \frac{3N_2}{4U_2^2} = - \frac{3}{4} \left( \frac{N_1}{U_1^2} + \frac{N_2}{U_2^2} \right) < 0$$

Das Maximum liegt jetzt an der Stelle  $\tilde{U}_1 = (N_1/N_2) \tilde{U}_2$ .

## 2.14 Zustandszahl für ein ideales Gas

Die makroskopische Gesamtenergie (2.67) lautet

$$U = \frac{h^2}{8 m V^{2/3}} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \equiv \varepsilon^* \sum_{i=1}^{3N} n_i^2.$$

Die Summe ist gleich dem Quadrat des Radius R einer 3N-dimensionalen Kugel. Das Volumen einer solchen Kugelschale ist nach (2.22)

$$\delta V_{\text{sch}}(3N) = \frac{\pi^{3N/2} \cdot 3N \cdot R^{3N-1}}{(3N/2)!} \delta R.$$

Setzt man

$$R_{3N} = \sqrt{\frac{U}{\varepsilon^*}}, \quad \delta R_{3N} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{U \varepsilon^*}} \delta U,$$

so ergibt sich mit der Stirling-Näherung (2.23)

$$\delta V_{\text{sch}}(3N) = \frac{\pi^{3N/2} \cdot 3N \cdot (U/\varepsilon^*)^{(3N-1)/2} \cdot 1/2 (U/\varepsilon^*)^{-1/2}}{\sqrt{3\pi N} (3N/2 e)^{3N/2}} \delta U.$$

Das muss man noch durch  $2^{3N}$  teilen, weil nur positive  $n_i$  erlaubt sind.

Man erhält dann den entsprechenden Kugelschalsektor  $\delta V_{\text{sch}}^{\text{sekt}} = \delta V_{\text{sch}} / 2^{3N}$ .

(Für ein Teilchen war das  $2^3 = 8$ , der Kugelschal-Oktant.)

Kürzt man dann soweit wie möglich, so ergibt sich

$$\Omega_N \equiv \delta V_{\text{sch}}^{\text{sekt}}(3N) = \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} \left( \frac{4\pi e m}{3N h^2} \right)^{3N/2} V^N U^{3N/2-1} \delta U.$$

Und das stimmt mit (2.25) überein.

## 2.15 Volumen und Oberfläche einer N-dimensionalen Kugel \*

Für das Volumen gilt  $V_k = C \cdot R^N$  mit  $C = \pi^{N/2} / (N/2)!$  (siehe Lehrbücher der Mathematik). Für eine Kugelschale mit der Dicke  $\delta R$  folgt hieraus

$$\begin{aligned} V_{\text{sch}} &= V_k(R) - V_k(R - \delta R) = C (R^N - (R - \delta R)^N) = \\ &= C [R^N - R^N (1 - \frac{\delta R}{R})^N] = V_k [1 - (1 - \frac{\delta R}{R})^N]. \end{aligned}$$

Für  $\delta R \ll R$  kann man  $(1 - \delta R/R) \approx e^{-\delta R/R}$  setzen, also

$$V_{\text{sch}} \approx V_k (1 - e^{-N \delta R/R}).$$

Für  $N \rightarrow \infty$  geht die e-Funktion gegen Null. Daraus folgt  $\lim_{N \rightarrow \infty} V_{\text{sch}} = V_k$ .  
Je größer  $N$ , desto mehr Volumen ist in der Oberfläche der Kugel konzentriert. Diese Tendenz sieht man auch schon bei kleinen  $N$ :

$$N = 2 \text{ (Kreis):} \quad A = 2\pi R, \quad V = \pi R^2, \quad A/V = 2/R,$$

$$N = 3 \text{ (Kugel):} \quad A = 4\pi R^2, \quad V = 4\pi R^3/3, \quad A/V = 3/R,$$

$$N = 4 \text{ (Hyperkugel):} \quad A = 2\pi^2 R^3, \quad V = \pi^2 R^4/2, \quad A/V = 4/R,$$

$$\text{allgemein: } A/V = N/R.$$

### Aufgaben zu Kapitel 3

#### 3.1 Dipolfeld

Das Feld eines elementaren magnetischen Dipols  $\vec{\mu}$  am Ort  $\vec{r}$  ist in seiner Umgebung (vgl. Gl. (11.59))

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{1}{r^3} [3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \vec{r} - \vec{\mu}]$$

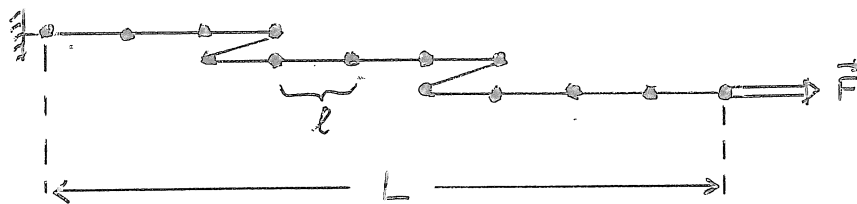
( $\vec{r} = r/r$  Einheitsvektor). Berechnen Sie für einen Dipol im Ursprung eines ebenen kartesischen Koordinatensystems, der in y-Richtung orientiert ist, Größe und Richtung des Feldes auf den Koordinatenachsen im Abstand  $r = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (vgl. Abb. 11.20) mit  $\mu = 10^{-23} \text{ Am}^2$ .

#### 3.2 Curie-Gesetz

- Berechnen Sie die Magnetisierung eines Paramagneten nach Gl. (3.15) in der Näherung  $\mu B/kT \ll 1$ . Die daraus folgende Proportionalität von  $M$  mit  $1/T$  heißt Curie-Gesetz (s. Abb. 3.5 für  $M(T)$  und Gl. (11.71)). Geben Sie den Zahlenwert für  $M$  an, wenn  $N/V = 3 \cdot 10^{28}/\text{m}^3$  ist,  $B = 1 \text{ Tesla}$ ,  $\mu = 10^{-23} \text{ Am}^2$  und  $T = 293 \text{ K}$ .
- Vergleichen Sie die magnetische Energiedichte mit derjenigen eines idealen Gases (Tab. 1.1).
- Warum entsprechen die zur Berechnung genannten Zahlen näherungsweise den Verhältnissen in einem idealen Paramagneten?

#### 3.3 Polymerkette (Gummi)

Betrachten Sie das Modell einer Polymerkette, wie hier skizziert:



Es besteht aus  $N$  Monomeren der Länge  $l$ , wovon  $N_R$  nach rechts gerichtet sind und  $N_L$  nach links.  $N_R$  und  $N_L$  können alle erlaubten Werte annehmen. Die thermische Bewegung begünstigt ein Verknäueln des Polymers. Die Kraft  $\vec{F}$  wirkt dem entgegen.

- Berechnen Sie die Zahlen  $\Omega$  und  $\ln \Omega$  der möglichen Zustände für  $N \gg 1$ .
- Berechnen Sie die Gesamtlänge  $L$  als Funktion von  $l$ ,  $N$  und  $N_R$ .
- Formulieren Sie den ersten Hauptsatz mit  $\Delta W$  als Funktion der Kraft  $\vec{F}$  und der Längenänderung  $\Delta L$ .

- d) Berechnen Sie die Kraft  $\vec{F}$ , welche das Polymer bei konstanter Länge  $L$  halten kann, als Funktion von  $L$ ,  $T$ ,  $N$  und  $\ell$ .
- e) Leiten Sie das Hooke-Gesetz für  $L \ll N\ell$  (schwach gedehnte Kette) her.
- f) Zeigen Sie, dass ein Gummiband bei konstanter Spannung ( $\sim F$ ) sich bei Temperaturerhöhung verkürzt, und dass bei konstanter Länge die Spannung bei Temperaturerhöhung wächst.
- g) Zeigen Sie, dass bei schneller ( $\Delta Q = 0$ ) Dehnung die Temperatur eines Gummibandes zunimmt.

### 3.4 Einstein-Kristall

- a) Zeigen Sie, dass die Wärmekapazität eines Einstein-Kristalls (Gl. (3.26)) in der Hochtemperaturnäherung den klassischen Wert  $C = 3Nk$  erreicht.
- b) Machen Sie eine genauere Näherung bis zum Glied  $(h\nu/kT)^2$  in der Endformel, die zeigt, dass  $C$  mit abnehmender Temperatur vom klassischen Wert nach unten abweicht.
- c) Wie groß ist die Abweichung zwischen dem exakten Wert (Gl. (3.26)) und der Näherung aus b) bei  $h\nu/kT = 0,1$ ?

### 3.5 Gekoppelte Einstein-Kristalle

Betrachten Sie ein Modell von zwei energetisch gekoppelten Festkörpern mit je 10 Oszillatoren und zusammen 16 Energiequanten.

- a) Wieviel Makrozustände ( $q_A = q - q_B$ ) gibt es?
- b) Wieviel Mikrozustände ( $\Omega_{A+B}(N, q)$ ) gibt es?
- c) Mit welcher Wahrscheinlichkeit ist im Gleichgewicht  $q_A = 16$  und  $q_B = 0$ ?
- d) Mit welcher Wahrscheinlichkeit ist im Gleichgewicht  $q_A = q_B = 8$ ?
- e) Skizzieren Sie die Wahrscheinlichkeit der Makrozustände als Funktion von  $q_A$  bzw.  $q_B$ . Für welche Anfangs-Makrozustände erwartet man in dem System irreversible Zustandsänderungen?

### 3.6 Magnetische Größenordnungen

- a) Berechnen Sie die Magnetisierung für paramagnetische Systeme von Atommomenten ( $\mu_a = 10^{-23} \text{ Am}^2$ ) und von Kernmomenten ( $\mu_k = 5 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$ ) in einem Feld von 1 Tesla bei Raumtemperatur und bei  $T = 1 \text{ K}$  in einem Kristall mit einer Momentdichte von  $10^{29} \text{ m}^{-3}$ . Vergleichen Sie die Werte mit der Magnetisierung von Eisen bei Raumtemperatur.
- b) Berechnen Sie Frequenz und Wellenlänge der Photonen, die das Umdrehen eines Moments um  $180^\circ$  gegenüber der Feldrichtung ( $B = 1 \text{ T}$ ) bewirken. Nennen Sie Quellen für solche Photonen.

- c) Berechnen Sie für beide Systeme die charakteristische Temperatur  $T_{\text{ch}} \equiv \mathcal{E}/k$  für die magnetische Wechselwirkung benachbarter Momente im Abstand von  $3 \cdot 10^{-10}$  m. Die Abstandsabhängigkeit des Dipolfeldes ist größenordnungsmäßig  $B_d \approx \mu_0 \mu / (4\pi r^3)$  (s. Aufg. 3.1).
- d) Wie groß muss ein Magnetfeld sein, damit die Feldenergie der magnetischen Momente  $\mu_a$  und  $\mu_k$  gleich der thermischen Energie bei Raumtemperatur ist? Wo gibt es solche Felder oder wie stellt man sie her?

### 3.7 Magnetische Wärmekapazität

- a) Skizzieren Sie den Verlauf der paramagnetischen Wärmekapazität  $C_B/Nk = f(\alpha^{-1})$  nach Gl. (3.12) als Funktion von  $\alpha^{-1} \equiv kT/(\mu B)$  zwischen  $\alpha^{-1} = 0$  und 2,5.
- b) Berechnen Sie Lage und Höhe des Maximums der Funktion  $C_B/Nk = f(\alpha^{-1})$ , der sogenannten Schottky-Anomalie (s. Abb. 3.3).
- c) Wie groß ist  $T(\alpha_{\text{max}})$  für die lokale Feldstärke  $B_{\text{loc}}$  der Größenordnung 0,05 T (s. Aufg. 3.1)? Die lokale Feldstärke ist die von einem atomaren magnetischen Moment am Ort seines Nachbarn erzeugte.
- d) Wieviel mal größer ist die Wärmekapazität eines atomaren magnetischen Moments bei  $T_{\text{max}}$  als diejenige der Schwingungen eines Goldatoms bei derselben Temperatur. Nach Abb. 11.51 ist für Gold  $C_V^{\text{mol}}/T \approx 0,7 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mol})$ .

### 3.8 $T(U, N, B)$ für ein ideales Spinsystem

Berechnen Sie, ausgehend von Gl. (3.7) die Temperatur eines idealen Paramagneten.

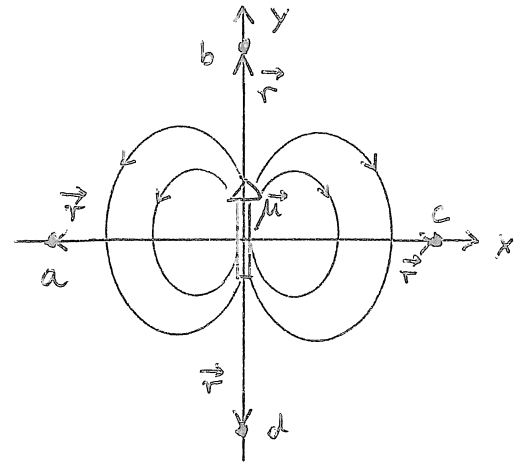
### 3.9 $T(U, N)$ und $U(T, N)$ für einen idealen Kristall mit Nullpunktsenergie

Berechnen Sie für einen idealen Kristall diese beiden Größen unter Mitnahme der Nullpunktsenergie.

## Lösungen zu Kapitel 3

### 3.1 Dipolfeld

Das Feld sieht folgendermaßen aus:



Die Punkte a, b, c und d liegen im Abstand r vom Ursprung auf den Koordinatenachsen. Das Feld hat folgende Größe und Gestalt:

Bei a und c: 
$$\vec{B} = \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/A m}}{4\pi (3 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} [-10^{-23} \text{ A m}^2] \vec{\mu} = -\frac{1}{27} \vec{\mu} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2},$$
  

$$B = 0,037 \text{ T.}$$

Bei b und d: 
$$\vec{B} = \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/A m}}{4\pi (3 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} [3 \cdot 10^{-23} - 10^{-23}] \text{ A m}^2 \vec{\mu} = +\frac{2}{27} \vec{\mu} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2},$$
  

$$B = 0,074 \text{ T.}$$

Zur Wechselwirkungsenergie von Dipolen siehe Abb. 11.20.

### 3.2 Curie-Gesetz

a) Gleichung (3.15) lautet 
$$M = \pm \frac{N \mu}{V} \tanh \frac{\mu B}{k T}.$$

Mit  $x \equiv \mu B / k T$  und  $\lim_{x \rightarrow 0} (\tanh x) = x$  folgt

$$M \approx \frac{N \mu}{V} x = \frac{N \mu^2 B}{V k T} \sim \frac{1}{T}.$$

Einsetzen der Zahlen liefert

$$x = \frac{10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 1 \text{ Vs/m}^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}} = 2,47 \cdot 10^{-3},$$

$$M = \frac{3 \cdot 10^{24} / \text{m}^3 \cdot 10^{-46} \text{ A}^2 \text{ m}^4 \cdot 1 \text{ Vs/m}^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}} = 742 \frac{\text{A}}{\text{m}}.$$

b) Nach Gl. (3.14) gilt für  $\vec{M} \uparrow \uparrow \vec{B}$ :  $(U/V)_{\text{mag}} = M B = 742 \text{ J/m}^3$  in  $B = 1 \text{ T}$ .  
 Der Tabelle 1.1 entnimmt man für Ar:  $(U/V)_{\text{gas}} = 1,52 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ .

- c) Nach Aufg. 3.1 ist  $B_{nn}$  für nächste Nachbarn von der Größenordnung 0,05 T. Die Wechselwirkungsenergie benachbarter Momente von  $\mu = 10^{-23} \text{ Am}^2$  ist dann  $\varepsilon_{nn} = \mu B_{nn} \approx 5 \cdot 10^{-25} \text{ J}$ . Das ist sehr klein gegen die thermische Energie bei Raumtemperatur:  $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K} = 4,04 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ .

### 3.3 Polymerkette (Gummi)

- a) Es gilt Gl. (3.4), ähnlich wie im Spinsystem:  $\Omega = N! / (N_R! N_L!)$ .  
Mit der Stirling-Näherung für große  $N_i$  folgt

$$\Omega = \frac{N^N}{N_R^{N_R} \cdot N_L^{N_L}} \quad N_L = N - N_R$$

und

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - N_R \ln N_R - N_L \ln N_L \\ &= N \ln N - N_R \ln N_R - (N - N_R) \ln (N - N_R). \end{aligned}$$

- b) Es gilt

$$L = \ell(N_R - N_L) = \ell(2N_R - N); \quad N_R = \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\ell} + N \right).$$

- c) Der erste Hauptsatz lautet  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q + \vec{F} \cdot \vec{\Delta L}$ .

- d) Aus c) folgt für  $\Delta U = 0$ :  $F \Delta L = -\Delta Q = -kT \Delta(\ln \Omega)$  und  
 $\uparrow$  Gl. (4.12)

$$F = -kT \frac{\partial \ln \Omega}{\partial L} = -kT \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_R} \cdot \frac{\partial N_R}{\partial L}.$$

Mit  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_R} = -\ln N_R - 1 + \ln(N - N_R) + 1 = \ln \frac{N - N_R}{N_R}$

aus a) und mit  $\partial N_R / \partial L = (2\ell)^{-1}$  aus b) folgt

$$F = - \frac{kT}{2\ell} \ln \frac{N - N_R}{N_R}.$$

Aus b) erhält man dann  $\frac{N - N_R}{N_R} = \frac{1 - L/(N\ell)}{1 + L/(N\ell)}$

und somit

$$F = \frac{kT}{2\ell} \ln \frac{1 + L/(N\ell)}{1 - L/(N\ell)} = f(L, T, N, \ell). \quad (*)$$

- e) Für schwache Dehnung ist das Polymer stark geknäuel:

$N_R \approx N_L \approx N/2$  und  $L \ll N\ell$ . Man setzt dann  $L/(N\ell) \equiv \varepsilon \ll 1$ . Für (\*) braucht man

$$\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \approx (1+\varepsilon)^2 \approx 1+2\varepsilon = 1 + \frac{2L}{N\ell}$$



und  $\ln(1+2\varepsilon) \approx 2\varepsilon$ . Eingesetzt in das Ergebnis von d) folgt dann

$$F \approx \frac{kT}{2e} \cdot \frac{2L}{Ne} = \frac{kTL}{Ne^2} \sim L \quad (**)$$

bzw.  $\Delta F \sim \Delta L$ . Das ist Hookes Gesetz.

f) Die Aussagen lassen sich schon aus (\*\*) ablesen, wenn auch nur für kleine  $\varepsilon$ . Andere Begründung:

Aus d),  $\Delta L = -\Delta Q/F$  folgt  $\Delta L < 0$  für  $\Delta Q > 0$  bei  $F = \text{const.}$

Aus Gl. (\*) ergibt sich

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{k}{2e} \ln(2) > 0.$$

g) Bei schneller Dehnung erfolgt der Wärmeausgleich entsprechend langsam:  $\Delta Q \approx 0$ . Aus der Gleichung (\*\*) erhält man

$$\Delta T = \frac{Ne^2}{k} \Delta\left(\frac{F}{L}\right) \quad \text{und für } F > 0, L > 0; \Delta T > 0.$$

### 3.4 Einstein-Kristall

a) Gleichung (3.26) lautet  $C = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$ .

Mit  $h\nu/kT \ll 1$  für große T ist  $e^{h\nu/kT} \approx 1 + h\nu/kT$  und

$$(e^{h\nu/kT} - 1)^2 \approx \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2.$$

Damit wird  $C = 3Nk(1 + h\nu/kT) \approx 3Nk = 3nR$  bzw.  $C^{\text{mol}} = 3R$ .

b) Die Entwicklung der e-Funktion lautet

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots \quad \left(x = \frac{h\nu}{kT}\right).$$

Dies eingesetzt in (3.26) ergibt nach Vernachlässigung von  $x^3$ - und  $x^4$ -Gliedern

$$\frac{C}{3Nk} \approx \frac{1 + x + x^2/2}{1 + x + 7x^2/12} \approx 1 - \frac{1}{12}x^2.$$

Daraus folgt  $dC/dx = -3Nkx/6 < 0$

$$\text{und} \quad \frac{dC}{dT} = \frac{dC}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} = \frac{3Nk}{6T} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 > 0.$$

Die Abweichung vom klassischen Wert  $C_{\infty} = 3Nk$  beträgt

$$\Delta^*C \equiv C_{\infty} - \Delta C = 3Nk \left[ 1 - \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\Delta T}{6T} \right]$$

und nimmt mit abnehmender Temperatur zu.

c) Mit  $x=0,1$  liefert Gl. (3.26)

$$\frac{C}{3Nk} = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = 0,01 \frac{e^{0,1}}{(e^{0,1} - 1)^2} = 0,999167083.$$

Die Näherung aus Aufg. b) ergibt

$$\frac{C}{3Nk} = 1 - \frac{x^2}{12} = 1 - \frac{0,01}{12} = 0,999166667.$$

### 3.5 Gekoppelte Einstein-Kristalle

Eine mögliche Energieverteilung sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{array}{l} q_A = 8 \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \bullet \bullet & & \bullet & & \bullet & & \bullet \bullet & & & \bullet \\ \hline \end{array} \quad N_A = 10 \\ q_B = 8 \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \bullet & & & \bullet \bullet & & \bullet \bullet & & \bullet & & \bullet \bullet \\ \hline \end{array} \quad N_B = 10 \\ q = 16 \end{array}$$

- a) Die Anzahl der Makrozustände entspricht der Anzahl der Energiequanten in  $N_A$  oder  $N_B$ . Diese kann jeden Wert zwischen 0 und 16 annehmen. Daher gibt es insgesamt 17 verschiedene Makrozustände.
- b) Die Anzahl der Mikrozustände ist gleich der Zustandszahl (s. Gl. (3.18)):

$$\Omega_{A+B}(N, q) = \frac{(N+q-1)!}{q! (N-1)!}$$

$$\Omega_{A+B}(20, 16) = \frac{(20+16-1)!}{16! (20-1)!} = \frac{35!}{16! 19!} = 4,06 \cdot 10^9.$$

c) Die Zustandszahlen für  $q_A = 16$  und  $q_B = 0$  sind

$$\Omega_A(10, 16) = \frac{(10+16-1)!}{16! (10-1)!} = \frac{25!}{16! 9!} = 2,04 \cdot 10^6,$$

$$\Omega_B(10, 0) = \frac{(10+0-1)!}{0! (10-1)!} = 1.$$

Die Wahrscheinlichkeit dieses Makrozustands ist

$$P_{A+B}(q_A=16) = \frac{\Omega_A(10, 16)}{\Omega_{A+B}(20, 16)} = \frac{2,04 \cdot 10^6}{4,06 \cdot 10^9} = 5,03 \cdot 10^{-4}.$$

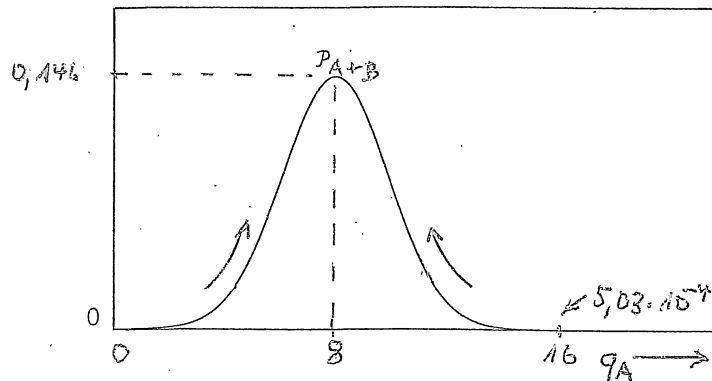
d) Für  $q_A = q_B = 8$  ist die (kombinierte) Zustandszahl

$$\Omega_{A+B} = \Omega_A(10, 8) \cdot \Omega_B(10, 8) = \left( \frac{(10+8-1)!}{8! (10-1)!} \right)^2 = 5,91 \cdot 10^8.$$

Die Wahrscheinlichkeit dieses Makrozustands ist demnach

$$P_{A+B}(q_A=q_B=8) = \frac{\Omega_{A+B}(q_A=q_B=8)}{\Omega_{A+B}(20,16)} = \frac{5,91 \cdot 10^8}{4,06 \cdot 10^9} \approx 0,146,$$

e) Die Wahrscheinlichkeitsverteilung sieht folgendermaßen aus:



Nach Aufgabe c) und d) gilt  $\frac{P_{A+B}(q_A=q_B)}{P_{A+B}(q_A=16)} \approx 290.$

Überwiegend irreversibel sind Anfangszustände mit  $\{q_A \text{ oder } q_B\} \ll q$ , also ganz rechts und ganz links in der Figur. Wird ein solcher Makrozustand beobachtet, so geht das System anschließend mit großer Wahrscheinlichkeit in einen solchen mit  $q_A$  und  $q_B \approx q/2 = 8$  über und bleibt dort, in der Nähe des Maximums von  $P_{A+B}$ .

### 3.6 Magnetische Größenordnungen

a) Für den Betrag der Magnetisierung gilt nach Gl. (3.15)

$$M = \frac{N\mu}{V} \tanh \frac{\mu B}{kT}.$$

Man erhält dann ( $M_{a,T}$  Atommagnetisierung,  $M_{k,T}$  Kernmagnetisierung)

$$M_{a,293K} = 10^{29}/m^3 \cdot 10^{-23} A m^2 \cdot \tanh \frac{10^{-23} A m^2 \cdot 1 V s / m^2}{4 \cdot 10^{-21} J} \approx 2,5 \cdot 10^3 A/m,$$

$$M_{a,1K} = 10^{29}/m^3 \cdot 10^{-23} A m^2 \cdot \tanh \frac{10^{-23} A m^2 \cdot 1 V s / m^2}{1,4 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 1 K} \approx 6,1 \cdot 10^5 A/m,$$

$$M_{k,293K} = 10^{29}/m^3 \cdot 5 \cdot 10^{-27} A m^2 \cdot \tanh \frac{5 \cdot 10^{-27} A m^2 \cdot 1 V s / m^2}{4 \cdot 10^{-21} J} \approx 6,0 \cdot 10^{-4} A/m,$$

$$M_{k,1K} = 10^{29}/m^3 \cdot 5 \cdot 10^{-27} A m^2 \cdot \tanh \frac{5 \cdot 10^{-27} A m^2 \cdot 1 V s / m^2}{1,4 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 1 K} \approx 1,8 \cdot 10^{-1} A/m.$$

Die Magnetisierung von Eisen bei Raumtemperatur sollte man in der Literatur suchen, z. B. im Text nach Tab. 11.3 und Abb. 11.25a, oder in Lehrbüchern:  $M_{\text{Fe}, 293} \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ A/m}$ .

- b) Frequenz und Wellenlänge der Lichtquanten entsprechen der Änderung der magnetischen Energie,  $\varepsilon = \pm \mu B$  (Gl. (3.1), Abb. 3.2);  $\nu = \varepsilon/h$ ,  $\lambda = c/\nu$ :

$$\varepsilon_a = 10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2} = 10^{-23} \text{ J}$$

$$\nu_a = \frac{10^{-23} \text{ J}}{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$

$$\lambda_a = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,5 \cdot 10^{10} \text{ /s}} = 2 \text{ cm}$$

Quelle: Klystron

$$\varepsilon_k = 5 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2 \cdot 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2} = 5 \cdot 10^{-27} \text{ J}$$

$$\nu_k = \frac{5 \cdot 10^{-27} \text{ J}}{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = 7,6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$$

$$\lambda_k = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{7,6 \cdot 10^6 \text{ /s}} = 39 \text{ m}$$

Quelle: Radiosender

- c) Die charakteristische Temperatur ist  $T_{\text{ch}} = \varepsilon_d/k$ . Dabei ist  $\varepsilon_d$  gleich  $\mu$  mal dem lokalen Feld  $B_d$  eines Nachbardipols am Ort von  $\vec{\mu}$ . Für  $B_d$  gilt nach Aufg. 3.1 bei Atommomenten  $\mu_a$

$$B_{d,a} = \frac{\mu_a}{4\pi} \cdot \frac{\mu_a}{r^3} = 10^{-2} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \cdot \frac{10^{-23} \text{ A m}^2}{(3 \cdot 10^{-3} \text{ m})^3} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ T}$$

Damit wird

$$\varepsilon_{d,a} = \mu_a B_{d,a} = 10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ T} = 3,7 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

und

$$T_{\text{ch},a} = \frac{\varepsilon_{d,a}}{k} = \frac{3,7 \cdot 10^{-25} \text{ J}}{1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = 0,026 \text{ K}$$

Für Kernmomente  $\mu_k$  erhält man entsprechend

$$B_{d,k} = 10^{-2} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2}{(3 \cdot 10^{-3} \text{ m})^3} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ T}$$

$$\varepsilon_{d,k} = 5 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2} = 9,5 \cdot 10^{-32} \text{ J}$$

$$T_{\text{ch},k} = \frac{9,5 \cdot 10^{-32} \text{ J}}{1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = 6,8 \cdot 10^{-9} \text{ K}$$

Bei diesen Temperaturen richten sich benachbarte Momente spontan gegenseitig aus.

- d) Für Raumtemperatur  $T_r$  ergibt sich

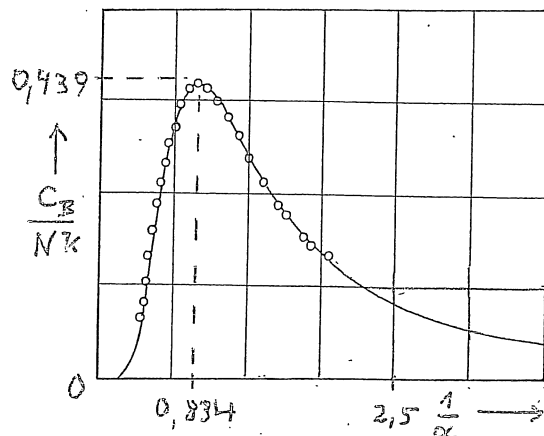
$$B_{a,r} = \frac{k T_r}{\mu_a} = \frac{4 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{10^{-23} \text{ A m}^2} = 400 \text{ T}$$

$$B_{k,r} = \frac{k T_r}{\mu_k} = \frac{4 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{5 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2} = 8 \cdot 10^5 \text{ T (!)}$$

Feldstärken bis zu 500 Tesla kann man kurzzeitig (Mikrosekunden) in implodierenden Hochstromspulen (Millionen Ampere) erzeugen. Allerdings wird dabei die Versuchsanordnung zerstört. Statisch kommt man nur bis etwa 30 Tesla. Megatesla-Felder gibt es nur in Neutronensternen und in weißen Zwergen.

### 3.7 Magnetische Wärmekapazität

- a) Die Wärmekapazität  $C_B$  sieht nach Abb. 3.3 folgendermaßen aus:



- b) Lage und Höhe des Maximums erhält man durch Differenzieren:

$$\frac{C_B}{Nk} = \alpha^2 (\cosh \alpha)^{-2},$$

$$\frac{\partial (C_B / Nk)}{\partial \alpha} = \frac{2\alpha}{(\cosh \alpha)^2} - \alpha^2 \frac{2 \sinh \alpha}{(\cosh \alpha)^3},$$

$$\frac{\partial (C_B / Nk)}{\partial \alpha} = 0 \leadsto \frac{2\alpha}{(\cosh \alpha)^2} = 2\alpha^2 \frac{\sinh \alpha}{(\cosh \alpha)^3}.$$

Daraus folgt  $\alpha \tanh \alpha = 1$ .

Diese transzendente Gleichung lässt sich u. a. durch Probieren lösen.

Man erhält für die Lage  $\alpha_{\max} = 1,200$ ,  $\alpha_{\max}^{-1} = 0,833$ , und für die Höhe

$$\frac{C_B(\alpha_{\max})}{Nk} = \frac{\alpha_{\max}^2}{(\cosh \alpha_{\max})^2} = \frac{1,440}{3,278} = 0,439.$$

- c) Für eine lokale Feldstärke von 0,05 T ist

$$T_{\max}(\alpha_{\max}) = \frac{\mu B_{\text{loc}}}{k \alpha_{\max}} = \frac{10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 0,05 \text{ Vs/m}^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1,2} = 0,030 \text{ K}.$$

- d) Die magnetische Wärmekapazität ist  $C_B(T_{\max})/Nk = 0,439$ .

Für ein einzelnes Moment ist  $C_B = 0,439k = 6,0 \cdot 10^{-24} \text{ J/K}$ .

Für Gold gilt  $C_V^{\text{mol}}/T = 7 \cdot 10^{-4} \text{ J/(K}^2\text{mol)}$ . Die Wärmekapazität pro Atom ist dann

$$\frac{C_V^{\text{mol}}}{T_{\text{max}}} \cdot \frac{T_{\text{max}}}{N_A} = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K}^2 \cdot \text{mol}} \cdot \frac{0,032 \text{ K}}{6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}} = 3,72 \cdot 10^{-29} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Danach ist die Wärmekapazität eines Atommoments etwa 160 000mal größer als diejenige eines Goldatoms bei dieser niedrigen Temperatur. Daher ist für tiefe Temperaturen die Magnetisierung magnetischer Stoffe ein sehr guter Wärmespeicher.

### 3.8 $T(U, N, B)$ für ein ideales Spinsystem

Die Gleichung (3.7) lautet:

$$\Omega(N, U, B) = \frac{(2N)^N}{(N - U/\mu_B)^{(N - U/\mu_B)/2} \cdot (N + U/\mu_B)^{(N + U/\mu_B)/2}}$$

Daraus folgt

$$\ln \Omega = N \ln(2N) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu_B}\right) \ln \left(N - \frac{U}{\mu_B}\right) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu_B}\right) \ln \left(N + \frac{U}{\mu_B}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{und } \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)_{N, B} &= -\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\mu_B}\right) \ln \left(N - \frac{U}{\mu_B}\right) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu_B}\right) \frac{1}{N - U/\mu_B} \left(-\frac{1}{\mu_B}\right) + \\ &\quad -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\mu_B} \ln \left(N + \frac{U}{\mu_B}\right) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu_B}\right) \frac{1}{N + U/\mu_B} \cdot \frac{1}{\mu_B} = \\ &= \frac{1}{2\mu_B} \ln \left(N - \frac{U}{\mu_B}\right) + \frac{1}{2\mu_B} - \frac{1}{2\mu_B} \ln \left(N + \frac{U}{\mu_B}\right) - \frac{1}{2\mu_B} = \\ &= \frac{1}{2\mu_B} \left[ \ln \left(N - \frac{U}{\mu_B}\right) - \ln \left(N + \frac{U}{\mu_B}\right) \right]. \end{aligned}$$

Mit Gl. (3.5) wird

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)_{N, B} = \frac{1}{2\mu_B} \ln \frac{N_+}{N_-}$$

Schließlich ergibt sich

$$T \equiv \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)^{-1} = \frac{2\mu_B}{k} \left(\ln \frac{N - U/\mu_B}{N + U/\mu_B}\right)^{-1} = \frac{2\mu_B}{k} \left(\ln \frac{N_+}{N_-}\right)^{-1},$$

was mit Gl. (3.10) übereinstimmt.

### 3.9 $T(U, N)$ und $U(T, N)$ für einen idealen Kristall mit Nullpunktsenergie

Ohne Nullpunktsenergie (Index "o") gilt nach (3.17)  $\varepsilon_o = s \hbar \nu$ .

In (3.18),  $\omega_o(q_o, N) = (q_o + 3N - 1)! / [q_o! (3N - 1)!]$

wurde  $q_o = \sum_{j=1}^{3N} s_j$  gesetzt. Diese Energien,  $\varepsilon_o = s \hbar \nu$  können umverteilt werden. Mit Nullpunktsenergie (Index "m") gilt aber

$$\varepsilon_m = \left(s + \frac{1}{2}\right) h\nu = \varepsilon_0 + \frac{h\nu}{2}, \quad q_m = \sum_1^{3N} \left(s_j + \frac{1}{2}\right).$$

Damit wird  $q_m = \sum_1^{3N} \left(s_j + \frac{1}{2}\right) = q_0 + \frac{3N}{2}$ .

Umverteilt werden können aber nur  $q_0 = q_m - 3N/2$  Quanten. Das muss für  $q$  in (3.18) eingesetzt werden:

$$\Omega_m(q_m, N) = \frac{(q_m - 3N/2 + 3N - 1)!}{(q_m - 3N/2)! (3N - 1)!} \stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{(q_m + 3N/2)!}{(q_m - 3N/2)! (3N)!}.$$

Mit der Stirling-Näherung folgt

$$\Omega_m = \frac{(q_m + 3N/2)^{(q_m + 3N/2)}}{(q_m - 3N/2)^{(q_m - 3N/2)} \cdot (3N)^{3N}},$$

$$\ln \Omega_m = \left(q_m + \frac{3N}{2}\right) \ln \left(q_m + \frac{3N}{2}\right) - \left(q_m - \frac{3N}{2}\right) \ln \left(q_m - \frac{3N}{2}\right) - 3N \ln(3N).$$

Ferner gilt  $\frac{\partial \ln \Omega_m}{\partial U_m} = \frac{\partial \ln \Omega_m}{\partial q_m} \cdot \frac{\partial q_m}{\partial U_m}$

und mit  $U_m = q_m h\nu$ :

$$\frac{\partial \ln \Omega_m}{\partial U_m} = \frac{\partial \ln \Omega_m}{\partial q_m} \cdot \frac{1}{h\nu}.$$

Dies ergibt dann

$$\frac{\partial \ln \Omega_m}{\partial U_m} = \frac{1}{h\nu} \left[ \ln \left(q_m + \frac{3N}{2}\right) + \left(q_m + \frac{3N}{2}\right) \frac{1}{q_m + 3N/2} + \right. \\ \left. - \ln \left(q_m - \frac{3N}{2}\right) - \left(q_m - \frac{3N}{2}\right) \frac{1}{q_m - 3N/2} \right]$$

und für die Temperatur

$$T(q_m, N) = \frac{1}{k} \left( \frac{\partial \ln \Omega_m}{\partial U_m} \right)^{-1} = \frac{h\nu}{k} \left( \ln \frac{q_m + 3N/2}{q_m - 3N/2} \right)^{-1}$$

bzw. mit  $q_m = U_m/h\nu$ :

$$T(U_m, N) = \frac{h\nu}{k} \left( \ln \frac{U_m/h\nu + 3N/2}{U_m/h\nu - 3N/2} \right)^{-1} = \frac{h\nu}{k} \left( \ln \frac{2U_m + 3N h\nu}{2U_m - 3N h\nu} \right)^{-1}.$$

Das stimmt mit (3.25) überein.

Zur Berechnung von  $U_m(T, N)$  wird das invertiert:

$$\frac{h\nu}{kT} = \ln \frac{2U_m + 3N h\nu}{2U_m - 3N h\nu}, \quad e^{h\nu/kT} = \frac{2U_m + 3N h\nu}{2U_m - 3N h\nu},$$

$$e^{h\nu/kT}(2U_m - 3N h\nu) = 2U_m + 3N h\nu,$$

$$2U_m(e^{h\nu/kT} - 1) = 3N h\nu(1 + e^{h\nu/kT}),$$

$$U_m = 3N h\nu \frac{e^{h\nu/kT} + 1}{2(e^{h\nu/kT} - 1)} = 3N h\nu \frac{(e^{h\nu/kT} + 1) + 2}{2(e^{h\nu/kT} - 1)},$$

$$U_m = 3N h\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right).$$

Das stimmt mit Gleichung (3.24) überein.



## Aufgaben zu Kapitel 4

=====

### 4.1 Beispiele zum ersten Hauptsatz

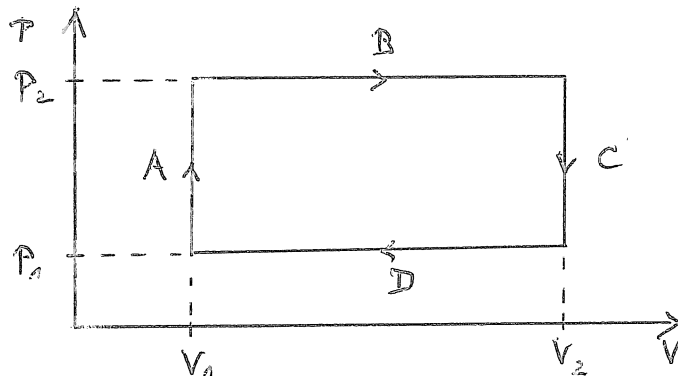
- Nennen Sie Vorgänge, bei denen die Temperatur eines Systems steigt, obgleich ihm keine Wärme zugeführt wird.
- Nennen Sie Vorgänge, bei denen einem System Wärme zugeführt wird, ohne dass seine Temperatur steigt.

### 4.2 Mikrowellenheizung

Wie lange braucht ein 500-Watt-Mikrowellenofen, um einen halben Liter Wasser von 25 °C auf 100 °C zu erhitzen? Dabei gehen 10% der elektrischen Energie als Verluste in die Ofenwand und in die Umgebung.

### 4.3 Kreisprozess mit idealem Gas

Ein ideales Gas wird abwechselnd expandiert und komprimiert nach folgendem Schema:



Das Gas ist zweiatomig und befindet sich bei einer Temperatur, bei der alle Freiheitsgrade angeregt sind.

- Berechnen Sie  $\Delta W$ ,  $\Delta U$  und  $\Delta Q$  für jeden Teil des Kreisprozesses.
- Bezeichnen Sie mit ein- und auswärts zeigenden Pfeilen, ob die berechneten Größen dem System zugeführt oder entnommen werden.
- Berechnen Sie die Gesamtänderungen  $\Delta U$ ,  $\Delta Q$  und  $\Delta W$  sowie ihre Vorzeichen für den gesamten Kreisprozess. Wird dabei Wärme in Arbeit umgewandelt oder umgekehrt? Wie müsste der Kreisprozess im anderen Fall ablaufen?

### 4.4 Arbeit und Wärme bei einem Gas

Zeichnen Sie ein Energieniveauschema  $U(\omega)$  mit Energiequanten der Größe 1 für folgende Werte:

$U$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\omega$	1	3	1	2	5	2	6	3	4	7

Das System befindet sich anfangs bei der Energie  $U_a = 2$ .

- Zeichnen Sie in das Schema aufeinanderfolgend diese Energieänderungen ein:  $\Delta Q_1 = +3$ ,  $\Delta W_2 = +5$ ,  $\Delta Q_3$  so, dass U auf das nächstniedrige Niveau mit  $\Omega = 1$  kommt,  $\Delta W_4 = -3$ ,  $\Delta Q_5$  so, dass  $U_5 = U_a$  wird. Geben Sie jeweils U,  $\Delta U$ ,  $\Omega$ ,  $\Delta \Omega$ ,  $\Delta Q$  und  $\Delta W$  an.
- Nehmen Sie an, das Schema in a) bezieht sich auf ein ideales Gas mit wenigen Teilchen. Wie groß ist die relative Volumenänderung bei einer Arbeitsleistung von  $U=9$  auf  $U=10$ ?
- Vergleichen Sie die minimalen Niveauabstände im  $U(\Omega)$ -Schema für ideale Gase, ideale Paramagnete und ideale Kristalle für verschiedene übliche Werte der Parameter  $m$ ,  $V$ ,  $B$ ,  $s$ ,  $\mu$  und  $\mathcal{V}$ . In welchen Fällen ist die thermische Energie bei Raumtemperatur von Bedeutung?

#### 4.5 Arbeit und Wärme beim idealen Paramagneten \*

- Berechnen Sie die Zustandszahl  $\Omega(N, N_+, N_-)$  und ihre Änderung  $\partial \Omega / \partial N_+$  für einen idealen Paramagneten nach Abschn. 3.1 mit  $N \gg 1$ . Skizzieren Sie den Verlauf von  $\Omega$  mit  $N_+$  bzw.  $N_-$  für ein großes System und prüfen Sie, ob die Steigung das richtige Vorzeichen hat.
- Führen Sie das gleiche Programm für  $\ln \Omega$  und  $\partial(\ln \Omega) / \partial N_+$  durch und skizzieren Sie  $\ln \Omega = f(N_+, N_-, U)$ .
- Stellen Sie die Änderungen  $\Delta Q$  und  $\Delta W$  im  $U(\ln \Omega)$ -Diagramm für ein Spinsystem dar. Bei welcher idealisierten Zustandsänderung werden die Spins umorientiert?
- Berechnen Sie für ein mäßig großes System mit  $N=100$  die Änderungen  $\Delta \Omega$  und  $\Delta(\ln \Omega)$  bei  $\Delta N_- = +1$  für die Anfangswerte  $N_- = 10, 48$  und  $75$  und zeichnen Sie diese Änderungen in das  $U(\ln \Omega)$ -Diagramm ein. Entspricht eine Änderung von  $\Delta N_-$  bzw.  $\Delta N_+$  einem Austausch von Wärme oder von Arbeit zwischen dem System und seiner Umgebung?

#### 4.6 Quasistatische Magnetisierung

Wie schnell darf man ein Magnetfeld verändern, damit die magnetischen Momente ihre Orientierung quasistatisch anpassen?

- Geben Sie eine allgemeine Beziehung für die Feldänderungs-Geschwindigkeit an, die quasistatisches Verhalten gewährleistet.
- Die Relaxationszeiten in Festkörpern haben größenordnungsmäßig folgende Werte: Atommomente bei Wechselwirkung mit Nachbarmomenten (nicht temperaturabhängige Spin-Spin-Wechselwirkung)  $\tau_s = 10^{-10}$  s und bei Wechselwirkung mit dem Kristallgitter (temperaturabhängige Spin-Bahn-Wechselwirkung)  $\tau_A = 10^{-6}$  s bei 77 K; Kernmomente bei

weitgehend temperaturunabhängiger Spin-Spin-Wechselwirkung  $\tau_2 = 10^{-6}$  s, und bei Spin-Gitter-Wechselwirkung  $1 < \tau_1 < 10^{+4}$  s. Berechnen Sie sinnvolle Werte für die quasistatische Feldänderungsgeschwindigkeit in allen vier Fällen mit den lokalen Feldern aus Aufgabe 3.6c ( $B_{\text{loc}}^{\text{atom}} = 0,037$  T,  $B_{\text{loc}}^{\text{kern}} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  T). Die relative Messgenauigkeit des lokalen Feldes sei  $10^{-3}$ .

#### 4.7 Euler-Gleichung

Leiten Sie die Euler-Gleichung (4.16) aus der Bedingung her, dass  $U$  eine homogene Funktion erster Ordnung der extensiven Variablen  $S$ ,  $V$ ,  $N$  usw. ist. Für solche Funktionen gilt  $U(\alpha S, \alpha V, \alpha N, \dots) = \alpha U(S, V, N, \dots)$  mit beliebigem  $\alpha (\geq 1)$ . Das heißt, eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Systems wirkt sich auf alle extensiven Variable in gleicher Weise aus. Man differenziere die obige Gleichung zuerst nach  $\alpha$ , setze dann  $\alpha = 1$  und verwende den ersten Hauptsatz.

## Lösungen zu Kapitel 4

### 4.1 Beispiele zum ersten Hauptsatz

a) Es soll gelten:  $\Delta U = \Delta W$ ,  $\Delta Q = 0$ ,  $\Delta T > 0$ :

- Fahrrad aufpumpen; adiabatische Kompression eines Gases.
- Tauchsieder; elektrische Energie fließt vom Netz zum Widerstand.
- Mikrowellenofen; elektrische Energie fließt vom Netz zum Nahrungsmittel.
- Magnetisierung; magnetische Feldenergie fließt von einer Spule ins Material.

b) Es soll gelten:  $\Delta U = \Delta Q$ ,  $\Delta T = 0$ :

- Schmelzen von Eis oder Verdampfen von Wasser bei konstanter Temperatur; Energie wird als "latente Wärme" zugeführt.
- Aufblasen eines Heißluftballons; dabei wird Arbeit gegen den äußeren Luftdruck geleistet, wobei die Temperatur des heißen Gases sogar sinken kann.
- Thermoelement oder Thermoumformer; die zugeführte Wärmeenergie wird in elektrische umgewandelt ohne dass die Temperatur des Umformers steigt.

### 4.2 Mikrowellenheizung

Der Energiebedarf für das Wasser ist  $\Delta E = mc\Delta T = 0,50 \text{ kg} \cdot 4,19 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)} \cdot 75 \text{ K} = 1,57 \cdot 10^5 \text{ J}$ . Für Wasser plus Verluste beträgt er das 1,09-fache, nämlich  $1,75 \cdot 10^5 \text{ J}$ . Die Leistung des Ofens beträgt  $L = 500 \text{ W}$ , die Zeit zum Heizen  $\Delta t = \Delta E/L = 350 \text{ s}$ .

### 4.3 Kreisprozess mit idealem Gas

Man berechnet zuerst  $\Delta W$  und  $\Delta U$ , dann  $\Delta Q$ . Aus  $\Delta W = -P\Delta V$  folgt:

a)  $\Delta U_A = \Delta U_C = 0$ ,  $\Delta U_B = -P_2(V_2 - V_1) < 0$ ,

$$\Delta U_D = -P_1(V_1 - V_2) > 0.$$

Allgemein gilt für 7 Freiheitsgrade (3 Translation, 2 Rotation, 2 Schwingung):

$$\Delta U = \frac{7}{2} N k \Delta T = \frac{7}{2} \Delta(PV) = \frac{7}{2} [(PV)_{\text{end}} - (PV)_{\text{anf}}].$$

Daraus folgt:

$$\Delta U_A = \frac{7}{2} (P_2 V_1 - P_1 V_1) = \frac{7}{2} V_1 (P_2 - P_1) > 0,$$

$$\Delta U_B = \frac{7}{2} (P_2 V_2 - P_2 V_1) = \frac{7}{2} P_2 (V_2 - V_1) > 0,$$

$$\Delta U_C = \frac{7}{2} (P_1 V_2 - P_2 V_2) = \frac{7}{2} V_2 (P_1 - P_2) < 0,$$

$$\Delta U_D = \frac{7}{2} (P_1 V_1 - P_1 V_2) = \frac{7}{2} P_1 (V_1 - V_2) < 0.$$

Mit  $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$  erhält man hieraus:

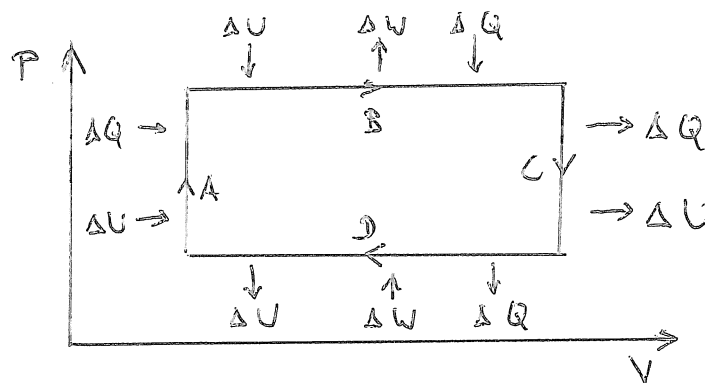
$$\Delta Q_A = \frac{7}{2} V_1 (P_2 - P_1) - 0 > 0,$$

$$\Delta Q_B = \frac{7}{2} P_2 (V_2 - V_1) + P_2 (V_2 - V_1) = \frac{9}{2} P_2 (V_2 - V_1) > 0,$$

$$\Delta Q_C = \frac{7}{2} V_2 (P_1 - P_2) - 0 < 0,$$

$$\Delta Q_D = \frac{7}{2} P_1 (V_1 - V_2) + P_1 (V_1 - V_2) = \frac{9}{2} P_1 (V_1 - V_2) < 0.$$

b)



c) Es gilt  $\Delta U_{\text{ges}} = \sum \Delta U_i = 0$  und

$$\Delta W_{\text{ges}} = P_2 (V_1 - V_2) - P_1 (V_1 - V_2) = (P_2 - P_1) (V_1 - V_2) < 0,$$

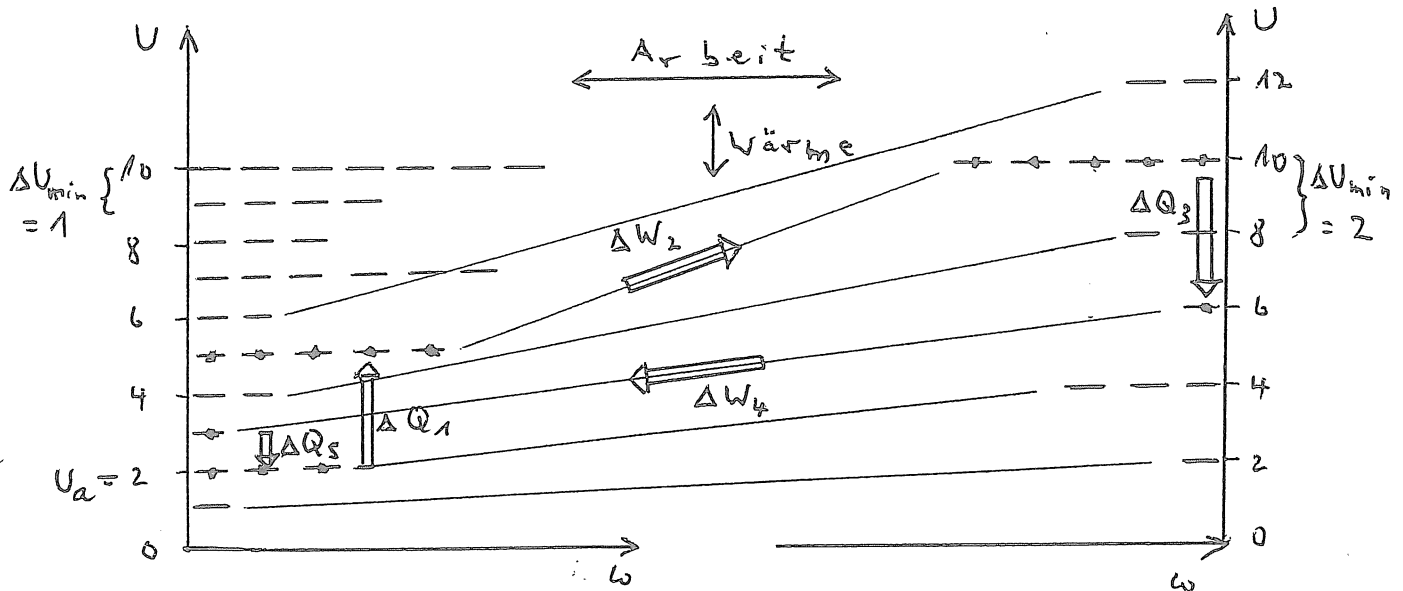
$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{ges}} &= \frac{7}{2} V_1 (P_2 - P_1) + \frac{7}{2} V_2 (P_1 - P_2) + \frac{9}{2} P_2 (V_2 - V_1) + \frac{9}{2} P_1 (V_1 - V_2) = \\ &= (P_2 - P_1) (V_2 - V_1) > 0, \end{aligned}$$

$$\Delta Q_{\text{ges}} = -\Delta W_{\text{ges}}.$$

Bei diesem Kreisprozess wird Wärme in Arbeit umgewandelt ("Wärme-Kraft-Maschine", s. Kap. 7). Beim umgekehrten Prozess (entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn) hat man einen Kühltank oder eine Wärmepumpe mit  $\Delta W_{\text{ges}} > 0$  und  $\Delta Q_{\text{ges}} < 0$ .

#### 4.4 Arbeit und Wärme bei einem idealen Gas

a) Das Schema sieht folgendermaßen aus:



Es gilt:  $U_a = 2, \omega_a = 3,$

$$\Delta Q_1 = \Delta U_1 = +3 \rightarrow U_1 = 5, \omega_1 = 5, \Delta \omega_1 = +2,$$

$$\Delta W_2 = \Delta U_2 = +5 \rightarrow U_2 = 10, \omega_2 = 5, \Delta \omega_2 = 0,$$

$$\Delta Q_3 = \Delta U_3 = -4 \rightarrow U_3 = 6, \omega_3 = 1, \Delta \omega_3 = -4,$$

$$\Delta W_4 = \Delta U_4 = -3 \rightarrow U_4 = 3, \omega_4 = 1, \Delta \omega_4 = 0,$$

$$\Delta Q_5 = \Delta U_5 = +1 \rightarrow U_5 = 2 = U_a, \omega_5 = 3, \Delta \omega_5 = +2.$$

b) Nach Gl. (2.67) ist die Energie proportional zu  $V^{-2/3}$ :

$U = h^2 / (8mV^{2/3})$ . Daraus folgt  $V = h^3 / (8mU)^{3/2}$  und es gilt

$$\frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{U_1}{U_2} \right)^{3/2} = \left( \frac{9}{10} \right)^{3/2} = 0,854.$$

Das entspricht einer Volumenverringern von 14,6%.

c) Ideales Gas (Gl. (4.36)):  $\Delta U_{\min}^G = \frac{h^2}{8 m V^{2/3}}$  ,

idealer Magnet (Gl. (4.37)):  $\Delta U_{\min}^M = 2 \mu B$  ,

idealer Kristall (Gl. (3.17)):  $\Delta U_{\min}^K = 1 h \nu$  .

Es gilt für  $m = 5 \cdot 10^{-26}$  kg:

$$\Delta U_{\min}^G (V = 1 \text{ m}^3) = 1,1 \cdot 10^{-42} \text{ J} ,$$

$$\Delta U_{\min}^G (V = 1 \text{ L}) = 1,1 \cdot 10^{-40} \text{ J} ,$$

und für  $B = 1$  Tesla:

$$\Delta U_{\min}^M (\mu_a = 10^{-23} \text{ A m}^2) = 2 \cdot 10^{-23} \text{ J} ,$$

$$\Delta U_{\min}^M (\mu_k = 5 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2) = 1 \cdot 10^{-26} \text{ J} .$$

und für den Kristall:

$$\Delta U_{\min}^K (\nu = 10^{13} / \text{s}) = 6,6 \cdot 10^{-21} \text{ J} .$$

Die thermische Energie beträgt  $U_{\text{th}} \approx k T_r = 4,04 \cdot 10^{-21}$  J. Sie ist nur beim Kristall vergleichbar mit  $\Delta U_{\min}$  (vgl. z.B. Abb. 6.15).

#### 4.5 Arbeit und Wärme beim idealen Paramagnet

a) Aus Gl. (3.4) folgt mit der Stirling-Näherung für  $\{N, N_+, N_-\} \gg 1$

$$\Omega = \frac{N^N}{N_+^{N_+} \cdot N_-^{N_-}} .$$

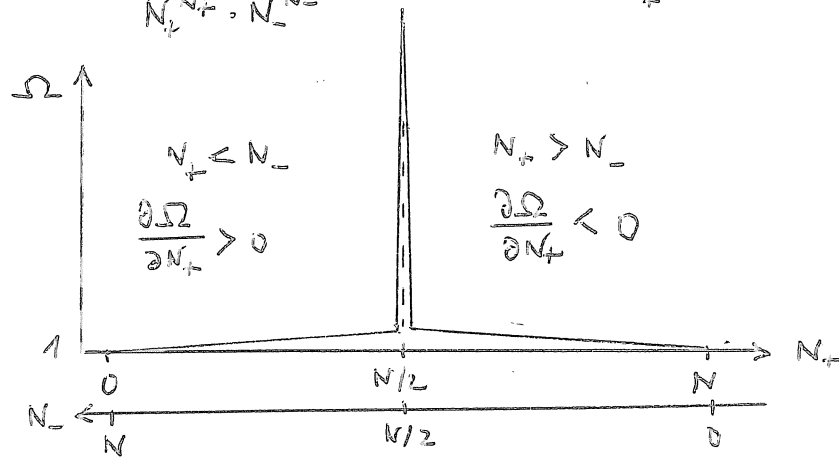
Die Größe  $\partial \Omega / \partial N_+$  erhält man, indem man in dieser Beziehung  $N_-$  durch  $(N - N_+)$  ersetzt und dann differenziert:

$$\Omega(N, N_+) = \frac{N^N}{N_+^{N_+} \cdot (N - N_+)^{(N - N_+)}} .$$

Wegen  $x^x = e^{x \ln x}$  ist  $d(x^x)/dx = x^x(1 + \ln x)$ . Damit erhält man

$$\frac{\partial \Omega}{\partial N_+} = \frac{-N^N [N_+^{N_+} (1 + \ln N_+) (N - N_+)^{(N - N_+)} - N_+^{N_+} (N - N_+)^{(N - N_+)} (1 + \ln (N - N_+))]}{[N_+^{N_+} (N - N_+)^{(N - N_+)}]^2}$$

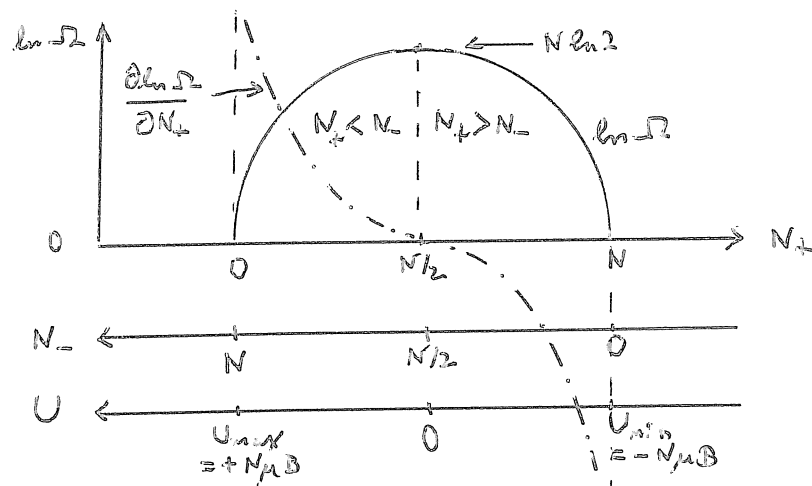
$$= \frac{-N^N (\ln N_+ - \ln N_-)}{N_+^{N_+} \cdot N_-^{N_-}} = \Omega \ln \frac{N_-}{N_+}$$



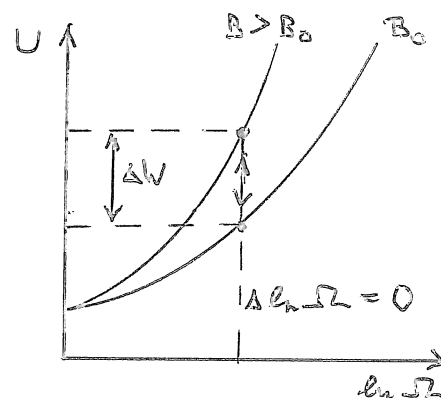
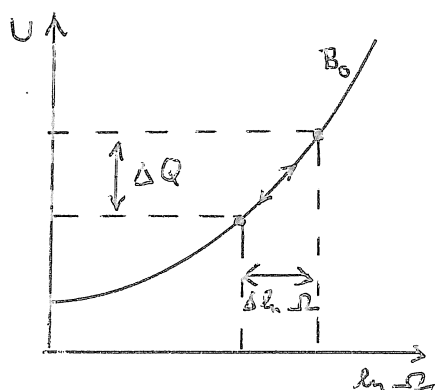
b) Nach Teil a) gilt  $\ln \Omega = N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-$ . Wieder ersetzt man  $N_-$  durch  $(N - N_+)$  und differenziert nach  $N_+$ :

$$\ln \Omega = N \ln N - N_+ \ln N_+ - (N - N_+) \ln (N - N_+)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_+} = -\ln N_+ - \frac{N_+}{N_+} + \ln (N - N_+) - (N - N_+) \cdot \frac{-1}{N - N_+} = \ln \frac{N_-}{N_+}$$



c) Die  $U(\ln \Omega)$ -Kurve sieht nahe  $U_{\min}$  nach Aufgabe b) etwa so aus:





Bei reinem Wärmeaustausch und  $B = \text{const.}$  werden Spins umorientiert (s. Abb. 3.2). Bei reinem Arbeitsaustausch ( $\Delta B \neq 0$  aber  $\Delta Q = 0$ ) ändert sich die Zustandszahl nicht, sondern nur die Energie der magnetischen Momente im Feld gemäß Gl. (3.1). Diese behalten ihre Orientierung bei.

d) Für  $N = 100$  ergibt sich bei  $\Delta N_- = +1$  ( $N_-^a$  Anfang,  $N_-^e$  Ende):

①  $N_-^a = 10, N_+^a = 90, N_-^e = 11, N_+^e = 89,$

②  $N_-^a = 48, N_+^a = 52, N_-^e = 49, N_+^e = 51,$

③  $N_-^a = 75, N_+^a = 25, N_-^e = 76, N_+^e = 24.$

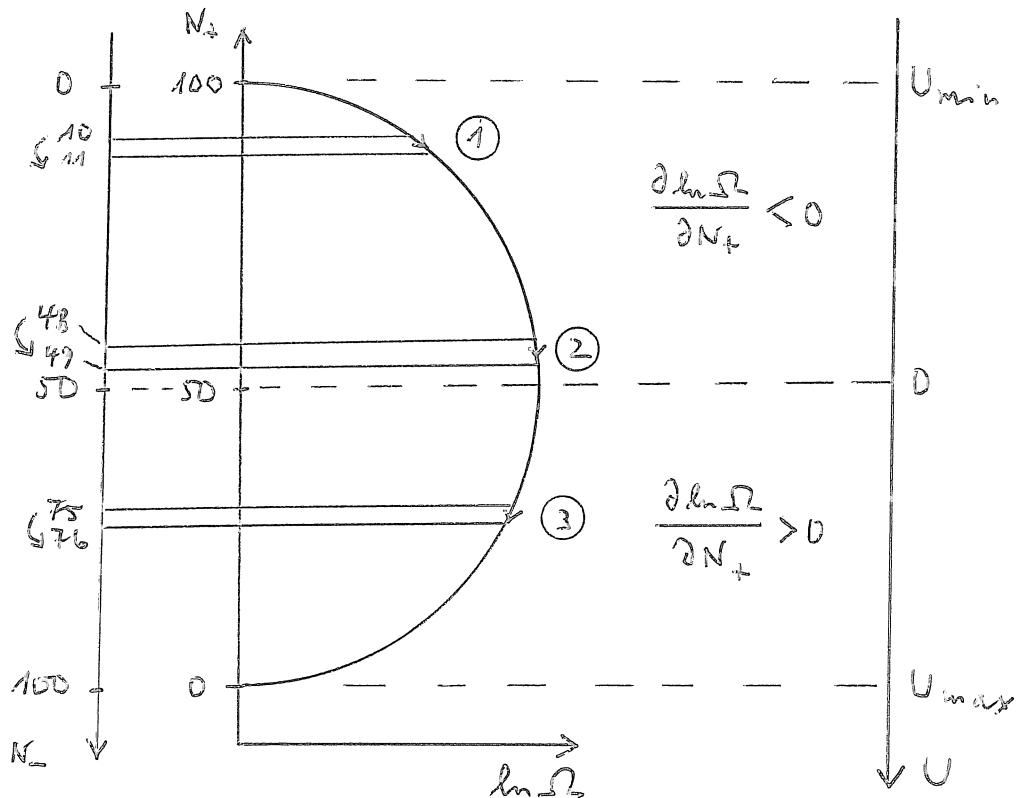
Nach Aufgabe a) und b) gilt  $\frac{\partial \Omega}{\partial N_+} = \Omega \ln \frac{N_-}{N_+}, \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_+} = \ln \frac{N_-}{N_+}.$

Die entsprechenden Änderungen betragen:

①  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_+} = \ln \frac{10}{90} = -2,20; \frac{\partial \Omega}{\partial N_+} = \frac{100^{100}}{90 \cdot 10^{90}} \ln \frac{10}{90} = -2,9 \cdot 10^{14}.$

②  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_+} = \ln \frac{48}{52} = -0,08; \frac{\partial \Omega}{\partial N_+} = \frac{100^{100}}{52^{52} \cdot 48^{48}} \ln \frac{48}{52} = -9,4 \cdot 10^{28}.$

③  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_+} = \ln \frac{75}{25} = 1,10; \frac{\partial \Omega}{\partial N_+} = \frac{100^{100}}{25^{25} \cdot 75^{75}} \ln \frac{75}{25} = +2,9 \cdot 10^{24}.$



Eine Änderung  $\Delta N_{+,-}$  entspricht dem Austausch von Wärme bei  $B = \text{const.}$

#### 4.6 Quasistatische Magnetisierung

- a) Quasistatisch heißt: das System befindet sich in jedem Augenblick nur unmessbar wenig vom Gleichgewichtszustand entfernt. Die charakteristische Experimentierzeit muss sehr viel größer sein als die größte Relaxationszeit im System:  $\tau_{exp} \gg \tau_{rel}^{max}$ . Auf die Magnetfeldänderung  $\Delta B_{exp}$  bezogen bedeutet das bei einer Messgenauigkeit  $\Delta B_{mes}$  des lokalen Feldes  $B_l$

$$\frac{\tau_{exp}}{\tau_{rel}} \gg \frac{\Delta B_{exp}}{\Delta B_m} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta B_{exp}}{\tau_{exp}} \ll \frac{\Delta B_m}{\tau_{rel}}$$

Dabei ist  $B_l$  das am Ort des Atom- oder Kernmoments vorhandene Magnetfeld, zum Beispiel dasjenige der Nachbarmomente und das äußere Feld.

- b) Mit dem Ansatz  $\Delta B_{mes} \approx 10^{-3} B_l$ ,

$$\frac{\Delta B_{exp}}{\tau_{exp}} \lesssim 10^{-3} \frac{B_l}{\tau_{rel}}$$

folgt für die Atommomente:

Spin-Spin-Wechselwirkung  $\frac{\Delta B_{exp}}{\tau_{exp}} \lesssim \frac{10^{-3} \cdot 0,037 \text{ T}}{10^{-10} \text{ s}} = 3,7 \cdot 10^5 \frac{\text{T}}{\text{s}}$ ,

Spin-Bahn-Wechselwirkung  $\frac{\Delta B_{exp}}{\tau_{exp}} \lesssim \frac{10^{-3} \cdot 0,037 \text{ T}}{10^{-6} \text{ s}} = 37 \frac{\text{T}}{\text{s}} \quad (\text{bzw. } 77 \text{ K}),$

und für die Kernmomente:

Spin-Spin-Wechselwirkung  $\frac{\Delta B_{exp}}{\tau_{exp}} \lesssim \frac{10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ T}}{10^{-6} \text{ s}} = 0,02 \frac{\text{T}}{\text{s}},$

Spin-Bahn-Wechselwirkung  $\frac{\Delta B_{exp}}{\tau_{exp}} \lesssim \frac{10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ T}}{(1 \dots 10^4) \text{ s}} = 2 (10^{-8} \dots 10^{-4}) \frac{\text{T}}{\text{s}}.$

#### 4.7 Euler-Gleichung

Differenziert man die angegebene Gleichung nach  $\alpha$ , so ergibt sich

$$\frac{\partial U(\alpha S, \dots)}{\partial (\alpha S)} \cdot \frac{\partial (\alpha S)}{\partial \alpha} + \frac{\partial U(\alpha V, \dots)}{\partial (\alpha V)} \cdot \frac{\partial (\alpha V)}{\partial \alpha} + \frac{\partial U(\alpha N, \dots)}{\partial (\alpha N)} \cdot \frac{\partial (\alpha N)}{\partial \alpha} = U(S, V, N, \dots).$$

Hier wurde die Entwicklung hinter den Variablen S, V und N abgebrochen.

Das ist gleich

$$\frac{\partial U(\alpha S, \dots)}{\partial (\alpha S)} \cdot S + \frac{\partial U(\alpha V, \dots)}{\partial (\alpha V)} \cdot V + \frac{\partial U(\alpha N, \dots)}{\partial (\alpha N)} \cdot N = U(S, V, N, \dots).$$

Setzt man jetzt  $\alpha = 1$ , so folgt

$$\frac{\partial U(S, \dots)}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial U(V, \dots)}{\partial V} \cdot V + \frac{\partial U(N, \dots)}{\partial N} \cdot N = U(S, V, N).$$

Durch Vergleich mit dem ersten Hauptsatz,  $TdS - PdV + \int dN = dU$ , sieht man, dass die letzte Gleichung gleich  $TS - PV + \int N = U(S, V, N)$  ist, was zu beweisen war.

## Aufgaben zu Kapitel 5

=====

### 5.1 Entropie eines idealen Paramagneten

- Berechnen Sie die Entropie eines idealen Paramagneten mit zwei Einstellmöglichkeiten der Momente im Feld als Funktion der Temperatur. (Hinweis: Benutzen Sie ausgiebig die Exponentialdarstellung der Hyperbelfunktionen.)
- Berechnen Sie die Grenzwerte von  $S(T)$  für  $T \rightarrow 0$  und  $T \rightarrow \infty$  und zeigen Sie, dass  $\Omega = e^{S/k}$  das erwartete Verhalten wie in Abb. 5.14b aufweist. Vergleichen Sie auch mit Abb. 3.7b bzw. 3.8.

### 5.2 Kartenspiel

- Wieviel verschiedene Anordnungen gibt es in einem Spiel von 52 Karten?
- Wieviel "Karten-Entropie" hat das Spiel, wenn beim Mischen alle möglichen Anordnungen vorkommen können?
- Wie groß ist das Verhältnis dieser Entropie zur thermodynamischen Entropie der Karten?

### 5.3 Gültigkeitsgrenze der Sackur-Tetrode-Gleichung

Nach Gleichung (5.10) kann die Entropie negativ werden, wenn  $\ln(N/V) > 5/2 + (3/2)\ln(2\pi m k T/h^2)$  wird. Berechnen Sie, bei welcher Temperatur das für Helium-4 unter Normaldruck eintreten würde, wenn es bis dahin ein ideales Gas bliebe.

### 5.4 Entropie eines Meteoriteneinschlags

Um wieviel nimmt die Entropie  $S_a$  unserer Atmosphäre zu, wenn ein Eisenmeteorit von 1 kg Masse in ihr zu idealem Gas verdampft? Die Masse der Atmosphäre ist  $M_a = 4\pi P_n R_e^2/g$  (Bergmann-Schaefer VII, S. 609;  $P_n$  Normaldruck,  $g$  Erdbeschleunigung,  $R_e$  Erdradius).

### 5.5 Schmelzen von Eis

Ein Eiswürfel ("Objekt") von 50 g Masse und  $T = 0^\circ\text{C}$  schmilzt langsam an der Luft bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) mit einer Schmelzwärme von  $333\text{ J/g}$ .

- Um wieviel nimmt die Entropie des Würfels bei Vernachlässigung der Volumenänderung zu?
- Um wieviel nimmt die Entropie der umgebenden Luft dabei ab?
- Um wieviel ändert sich bei diesem Prozess die Entropie des Weltalls und seine Zustandszahl?

### 5.6 Wassermischung

In einer Badewanne werden  $m_h = 50 \text{ kg}$  heißes Wasser mit  $T_h = 70^\circ\text{C}$  und  $m_k = 100 \text{ kg}$  kaltes Wasser mit  $T_k = 15^\circ\text{C}$  gemischt. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität werde vernachlässigt.

- Wie hoch ist die Mischungstemperatur?
- Um wieviel nimmt bei quasistatischer Mischung die Entropie des Wassers zu?

### 5.7 Münze im Brunnen

Eine Euromünze mit der konstanten Wärmekapazität  $C$  und der Temperatur  $T_m$  wird in einen Brunnen mit Wasser der konstanten Temperatur  $T_w$  geworfen.  $T_m$  kann größer oder kleiner als  $T_w$  sein. Die Masse des Wassers ist viel größer als die der Münze. Man wartet bis sich thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Volumenänderungen werden vernachlässigt.

- Wie groß sind die Entropieänderungen von Münze und Brunnenwasser bei reversiblen Verlauf? (Siehe Erläuterungen zu Aufgabe 5.5.)
- Berechnen Sie die Entropieänderungen des Gesamtsystems Münze plus Wasser als Funktion von  $T_m/T_w$  und zeichnen Sie ein Diagramm dazu.

### 5.8 Wärmeübergang bei verschiedener Zahl von Temperaturschritten

Ein Körper mit der konstanten Wärmekapazität  $C$  und der Anfangstemperatur  $T_k = 400 \text{ K}$  wird auf verschiedene Arten auf  $100 \text{ K}$  abgekühlt: Einmal in einem Reservoir von  $T_r = 100 \text{ K}$ , das zweite Mal sukzessive in Reservoiren von  $T_r' = 300 \text{ K}$ , dann  $T_r'' = 200 \text{ K}$  und dann in  $T_r = 100 \text{ K}$ .

- Wie groß sind die jeweiligen Entropieänderungen des Systems "Körper plus Reservoir" bei reversibler Prozessführung? (Siehe Erläuterungen zu Aufgabe 5.5.)
- Wie groß ist die Entropieänderung bei "unendlich vielen" Zwischentemperaturen für den Fall gleicher Wärmekapazität von Körper und Reservoir ? \*

### 5.9 Entropieänderung bei elektrischer Stromleitung

Durch einen  $100\text{-}\Omega$ -Widerstand wird bei  $T = 300 \text{ K}$  für eine Minute ein Strom von  $1 \text{ Ampere}$  geschickt. Wie groß ist die Entropieänderung bei reversibler Prozessführung im Widerstand und in seiner Umgebung, wenn man Veränderungen in der Stromquelle vernachlässigt?

### 5.10 Entropie von Gummi \*

Berechnen Sie die Entropie eines Gummibandes als Funktion seiner Konturlänge und damit seiner Temperatur mit dem Modell aus Aufgabe 3.3. Drücken Sie zuerst  $\ln \Omega$  durch  $N$ ,  $L$  und  $\ell$  aus und entwickeln Sie das Ergebnis für  $L \ll N\ell$  bis zum zweiten Glied. Schließlich machen Sie den Ansatz  $L \sim 1/T$ .

### 5.11 Die "drei Entropien"

Wir haben drei Entropiebeziehungen kennengelernt:

nach Clausius (Gl. (5.1)):  $\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ ,

nach Boltzmann (Gl. (5.4)):  $S = k \ln \Omega$ ,

nach Gibbs (Gl. (5.47 oder (12.50)):  $S = -k \sum P_i \ln P_i$ .

Denken Sie darüber nach, ob alle dieselbe Größe und unter denselben Bedingungen beschreiben.

### 5.12 Entropie eines Einstein-Kristalls \*

Berechnen Sie die Temperaturabhängigkeit der Entropie eines idealen Kristalls (Gl. (5.27)). Entwickeln Sie das Ergebnis für hohe und tiefe Temperaturen. (Hinweis: Formen Sie den Term  $(e^x - 1)^{-1}$  so lange geeignet um, bis Sie zur Beziehung (5.27) gelangen.)

### 5.13 Gasmischung

Zwei Volumina  $V_1$  und  $V_2$  eines einatomigen idealen Gases enthalten je  $N$  Atome bei gleichem Druck  $P_0$ , aber bei verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ . Nach Entfernen einer Trennwand zwischen beiden ohne Arbeitsaufwand vermischen sich die Gasatome. Berechnen Sie die Mischungstemperatur, den Enddruck und die Entropieänderung beim Mischen.

## Lösungen zu Kapitel 5

### 5.1 Entropie eines idealen Paramagneten

a) Einsetzen von Gl. (3.11) in (3.8) liefert mit  $x = \mu B/kT$

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= N \ln(2N) - \frac{1}{2}(N + N \tanh x) \ln(N + N \tanh x) + \\ &\quad - \frac{1}{2}(N - N \tanh x) \ln(N - N \tanh x) = \\ &= N \ln 2 + N \ln N - \frac{N}{2}(1 + \tanh x) [\ln N + \ln(1 + \tanh x)] + \\ &\quad - \frac{N}{2}(1 - \tanh x) [\ln N + \ln(1 - \tanh x)].\end{aligned}$$

Jetzt ersetzt man  $(1 \pm \tanh x)$  durch  $e^{\pm x}/\cosh x$ :

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= N \ln 2 + N \ln N - \frac{N}{2} \frac{e^x}{\cosh x} \left( \ln N + \ln \frac{e^x}{\cosh x} \right) + \\ &\quad - \frac{N}{2} \frac{e^{-x}}{\cosh x} \left( \ln N + \ln \frac{e^{-x}}{\cosh x} \right) = \\ &= N \ln 2 + N \ln N - \frac{N}{2} \frac{e^x}{\cosh x} [\ln N + x - \ln(\cosh x)] + \\ &\quad - \frac{N}{2} \frac{e^{-x}}{\cosh x} [\ln N - x - \ln(\cosh x)] = \\ &= N \ln 2 - \frac{N}{2} \frac{e^x}{\cosh x} [x - \ln(\cosh x)] - \frac{N}{2} \frac{e^{-x}}{\cosh x} [-x - \ln(\cosh x)] = \\ &= N \ln 2 - \frac{N}{2} x \frac{e^x - e^{-x}}{\cosh x} + \frac{N}{2} \frac{e^x + e^{-x}}{\cosh x} \ln(\cosh x) = \\ &= N [\ln 2 - x \tanh x + \ln(\cosh x)].\end{aligned}$$

Damit folgt Gl. (5.26) mit  $x = \mu B/kT$ :

$$S = k \ln \Omega = k N [\ln 2 - x \tanh x + \ln(\cosh x)].$$

b) Wir setzen wieder  $x = \mu B/kT \sim 1/T$  und betrachten die Grenzwerte

$T \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow \infty$ ,  $\tanh x \rightarrow 1$ ,  $\cosh x \rightarrow \infty$ , und

$T \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow 0$ ,  $\tanh x \rightarrow 0$ ,  $\cosh x \rightarrow 1$ :

Für  $T \rightarrow \infty$  gilt:  $\lim_{x \rightarrow 0} S(x) = kN(\ln 2 - 0 \cdot 0 + \ln 1) = kN \ln 2$ .

Vergleich mit Abb. 3.7 bzw. 3.8: Für  $T \rightarrow \infty$  ist  $N_+ = N_- = N/2$ ,  $U = 0$

und  $\Omega = e^{S/k} = e^{N/2 \ln 2} = (e^{\ln 2})^{N/2} = 2^{N/2}$ .

Für  $T \rightarrow 0$  gilt:  $\lim_{x \rightarrow \infty} S(x) = kN(\ln 2 - x \cdot 1 + \ln(e^x/2) + 0) = kN(-x + x) = 0$ .

Für  $T \rightarrow +0$  ist  $N_+ = N$ ,  $N_- = 0$ ,  $U = -N\mu_B$  sowie  $\Omega = e^{S/k} = e^0 = 1$  (s. Abb. 3.7).

## 5.2 Kartenspiel

a) Es gibt  $52 \cdot 51 \cdot 50 \cdot \dots \cdot 1$  verschiedene Anordnungen. Daher ist  $\Omega = 52! = 8,07 \cdot 10^{67}$ ,  $\ln \Omega = 156$ .

b)  $S(\text{Karten}) = k \ln \Omega = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 156 = 2,15 \cdot 10^{-21} \text{ J/K}$ .

c) Die thermodynamische Entropie ist von der Größenordnung  $kN$  ( $N$  Atomzahl) (s. Gl. (5.10), (5.26), (5.27)), also von der Größenordnung  $10 \text{ J/K}$  für ein Mol Atome. Das Kartenspiel enthält davon etwa 5 Mol (eine Karte wiegt etwa 1,5 g). Die thermodynamische Entropie beträgt demnach ca.  $50 \text{ J/K}$ . Das Verhältnis der beiden Entropien ist  $2,15 \cdot 10^{-21} / 50 = 4,30 \cdot 10^{-23}$ .

## 5.3 Gültigkeitsgrenze der Sackur-Tetrode-Gleichung

Man setzt zunächst  $5/2 = \ln(e^{5/2})$  und erhält

$$\ln \frac{N}{V} > \ln(e^{5/2}) + \ln \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2},$$

$$\frac{N}{V} > e^{5/2} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} > e^{5/3} \frac{2\pi m k T}{h^2}.$$

Nach  $T$  aufgelöst ergibt sich

$$T < \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi e^{5/3} m k}.$$

Wir setzen nun für ein ideales Gas  $N/V = P/kT$  und erhalten

$$T^{5/3} < \left( \frac{P}{k} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi e^{5/3} m k}, \quad T < \frac{1}{e k} P^{2/5} \left( \frac{h^2}{2\pi m} \right)^{3/5}.$$

Für  $m_{\text{He-4}} = 6,68 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  und  $P = P_n = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ergibt sich

$$T < \frac{1}{2,72 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} (1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa})^{2/5} \left( \frac{(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{2\pi \cdot 6,68 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{3/5} = 0,690 \text{ K}.$$

Weil Helium-4 aber schon bei  $4,2 \text{ K}$  flüssig wird, gilt die Sackur-Tetrode-Gleichung natürlich höchstens bis zu dieser Temperatur herab.



#### 5.4 Entropie eines Meteoriteneinschlags

Die Entropieänderung ist  $\Delta S = k \Delta \ln \Omega$ . Aus Gl. (2.29),

$$\ln \Omega = N \left[ \frac{5}{2} (1 - \ln N) + \ln V + \frac{3}{2} \ln U + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right]$$

folgt

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} = \left[ \frac{5}{2} (1 - \ln N) + \ln V + \frac{3}{2} \ln U + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right] + N \left[ -\frac{5}{2} \cdot \frac{1}{N} \right]$$

und

$$\Delta \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \Delta N = \left[ -\frac{5}{2} \ln N + \ln V + \frac{3}{2} \ln U + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right] \Delta N$$

Die Summanden in der eckigen Klammer sind alle höchstens von der Größenordnung 100 (s. Zahlenbeispiel nach Gl. (2.29)). Die Atomzahl  $\Delta N$  des Eisenmeteoriten ist

$$\Delta N = \frac{M_m}{M_a \cdot m_u} = \frac{148}{56 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 1,08 \cdot 10^{25}$$

( $m_u$  atomare Masseneinheit,  $M_a$  relative Atommasse). Somit ergibt sich

$$\Delta \ln \Omega \approx 10^{27} \quad \text{und} \quad \Delta S = k \Delta \ln \Omega \approx 10^{-23} \cdot 10^{27} = 10^4 \text{ J/K.}$$

#### 5.5 Schmelzen von Eis

Es gilt  $\Delta S_{\text{obj}} = \Delta S_{\text{ew}}$  (Eis 0 °C Wasser 0 °C) +  $\Delta S_{\text{ww}}$  (Wasser 0 °C Wasser 20 °C). Wenn der Vorgang reversibel verläuft (siehe untenstehende Erläuterung), ist

$$\Delta S_{ew} = \frac{\Delta Q_{ew}}{T} = \frac{mL}{T} = \frac{50g \cdot 333 J/g}{273 K} = 61,0 J/K,$$

$$\Delta S_{ww} = \frac{\Delta Q_{ww}}{T} = \int_{0^\circ C}^{20^\circ C} \frac{C dT}{T} = mC \ln \frac{T_e}{T_a} =$$

$$= 50g \cdot 4,2 J/(gK) \cdot \ln(293K/273K) = 14,8 J/K,$$

$$\Delta S_{obj} = (61,0 + 14,8) J/K = 75,8 J/K.$$

b) Die Atmosphäre gibt genau soviel Wärmeenergie an das Objekt ab, wie dieses aufnimmt. Bei reversiblen Verlauf ist dann

$$\Delta S_{atm} = - \frac{\Delta Q_{ew} + \Delta Q_{ww}}{T} = - \frac{mL + mc\Delta T}{T_{atm}}.$$

Das ergibt

$$\Delta S_{atm} = \frac{50g \cdot 333 J/g + 50g \cdot 4,2 J/(gK) \cdot 20K}{293K} = -71,2 J/K.$$

c) Es ist

$$\Delta S_{wa} = \Delta S_{obj} + \Delta S_{atm} = 75,8 - 71,2 = 4,6 J/K$$

und

$$\frac{\Delta \Omega_{wa}}{\Omega_{wa}} = e^{\Delta S_{wa}/k} - 1 = e^{4,6 / (1,38 \cdot 10^{-23})} - 1 \approx 10^{1,5 \cdot 10^{23}}.$$

$$(\text{Aus } \Delta S = k \Delta \ln \Omega = k(\ln \Omega_e - \ln \Omega_a) = k \ln(\frac{\Omega_e}{\Omega_a}) = k \ln(1 + \frac{\Delta \Omega}{\Omega_a}))$$

$$\text{folgt } \Delta \Omega / \Omega_a = e^{\Delta S/k} - 1.$$

### Erläuterungen zur Entropiebilanz beim Wärmeübergang

Wir betrachten zwei Fälle I und II:

I) Quasistatischer Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen

(s. Abschn. 5.4) ohne Dissipation:

$$\boxed{T_h = T_k + \delta T}$$

$$\boxed{T_k}$$

Gleichgewicht

$$\boxed{T_h \quad \xrightarrow{\Delta Q} \quad T_k}$$

Übergang

$$\boxed{T_h - \delta T}$$

$$\boxed{T_k + \delta T}$$

Gleichgewicht

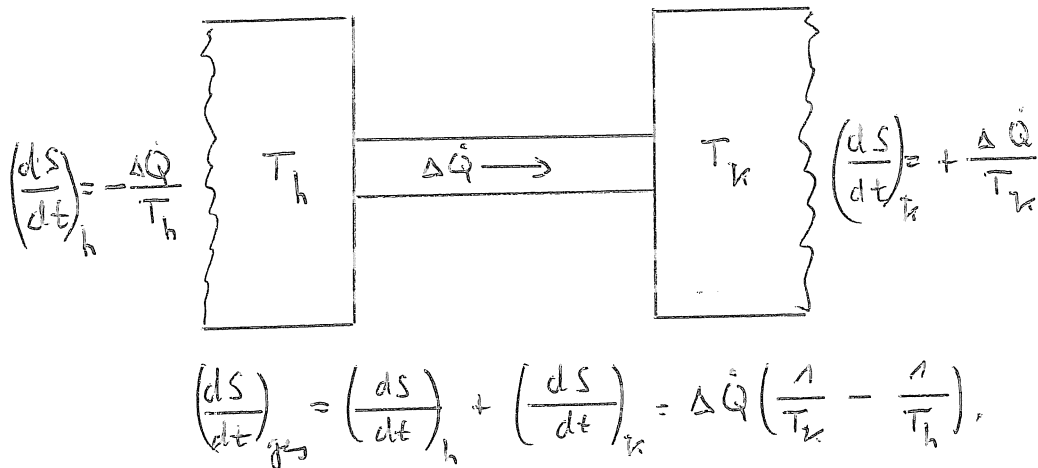
$$\Delta S_h = - \frac{\Delta Q_{rev}}{T_h} < \Delta S_k = + \frac{\Delta Q_{rev}}{T_k},$$

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_h + \Delta S_k = \Delta Q_{rev} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_h} \right) > 0.$$

Der Prozess I soll reversibel verlaufen, denn andernfalls können Temperaturgradienten im Inneren der Körper  $T_h$  und  $T_k$  entstehen. Solche Gradienten erzeugen durch Wärmeleitung zusätzliche Entropie (siehe II). und können so das Ergebnis beeinflussen. Daher muss  $\delta T \ll \{T_h, T_k\}$  sein. Beim Wärmeübergang soll sich die gesamte Energie  $\Delta U = \Delta Q$ , die von  $T_h$  nach  $T_k$  geflossen ist, als innere Energie in  $T_k$  wiederfinden. Würde nämlich ein Teil davon in Arbeit umgewandelt, so ist  $\Delta S_k$  kleiner als  $\Delta Q/T_k$ , nämlich um  $\Delta Q'/T_k = (\Delta U - \Delta W)/T_k$ .

II) Stationärer Nichtgleichgewichts-Prozess (s. Abschn. 10.9.2).

Unter der Voraussetzung, dass auch für solche Vorgänge  $\Delta S = \Delta Q/T$  gilt, kann man Folgendes formulieren:



Resultat: Die positive Entropieproduktion in  $T_k$  ist betragsmäßig größer als die negative in  $T_h$ , ähnlich wie im Fall I.

## 5.6 Wassermischung

a) Die zwischen den beiden Wassermengen ausgetauschte Energie ist  $\Delta Q_i = C_i \Delta T_i = m_i c \Delta T_i$  ( $C$  Wärmekapazität,  $c$  spezifische Wärmekapazität = 4,186 J/(g K) für Wasser). Die Mischungstemperatur sei  $T_m$ .

Es gilt

$$\Delta Q_k = + m_k c \Delta T_k = + m_k c (T_m - T_k),$$

$$\Delta Q_h = - m_h c \Delta T_h = - m_h c (T_h - T_m).$$

Die Energiemengen müssen betragsmäßig einander gleich sein, wenn nichts verloren geht:  $|\Delta Q_k| = 100 \text{ kg} \cdot c (T_m - 15)^\circ\text{C} = |\Delta Q_h| =$

Daraus folgt

$$100 \text{ kg} \cdot T_m = 5000 \text{ kg} \cdot c (70 - T_m)^\circ\text{C}, \quad T_m = 33,3^\circ\text{C}.$$

b) Die Entropieänderung des kalten Wassers ist

$$\Delta S_k = \int_{T_k}^{T_m} \frac{dQ_k}{T} = m_k c \int_{T_k}^{T_m} \frac{dT}{T} = m_k c \ln \frac{T_m}{T_k},$$

$$\Delta S_k = 150 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J/(kg K)} \cdot \ln(306,5/288,2) = + 2,58 \cdot 10^4 \text{ J/K}.$$

Die des heißen Wasser ist

$$\Delta S_h = m_h c \int_{T_h}^{T_m} \frac{dT}{T} = m_h c \ln \frac{T_m}{T_h},$$

$$\Delta S_h = 50 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J/(kg K)} \cdot \ln(306,5/343,2) = - 2,37 \cdot 10^4 \text{ J/K}.$$

Die gesamte Entropieänderung wird dann

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_h + \Delta S_k = (2,58 - 2,37) \cdot 10^4 \text{ J/K} = 2100 \text{ J/K}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass innerhalb der beiden Wassermengen keine Strömungen mit innerer Reibung und keine Temperaturgradienten auftreten, die zu Wärmeleitung und damit zusätzlicher Entropieproduktion führen können (s. Erläuterungen zu Aufgabe 5.5). Dies wäre natürlich insgesamt ein sehr idealisierter Vorgang.

### 5.7 Münze im Brunnen

a) Die Energieänderung der Münze ist

$$\Delta E_m = \Delta Q_m = \int_{T_m}^{T_w} dQ = \int_{T_m}^{T_w} C dT = C(T_w - T_m).$$

Ihre Entropieänderung bei reversibler Prozessführung beträgt

$$\Delta S_m = \frac{\Delta Q_m}{T} = \int_{T_m}^{T_w} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T_w}{T_m}.$$

Diejenige des Wassers ist wegen  $\Delta Q_w = -\Delta Q_m$  und  $T_w = \text{const.}$

$$\Delta S_w = - \frac{\Delta Q_m}{T_w} = - C \frac{T_w - T_m}{T_w}.$$

b) Die gesamte Entropieänderung von Münze und Wasser beträgt

$$\Delta S_{ges} = -C \ln \frac{T_m}{T_w} - C \left(1 - \frac{T_m}{T_w}\right).$$

Diese Funktion hat eine Nullstelle bei  $T_m = T_w$  und ein Extremum bei

$$\frac{d(\Delta S_{ges})}{d(T_m/T_w)} = 0.$$

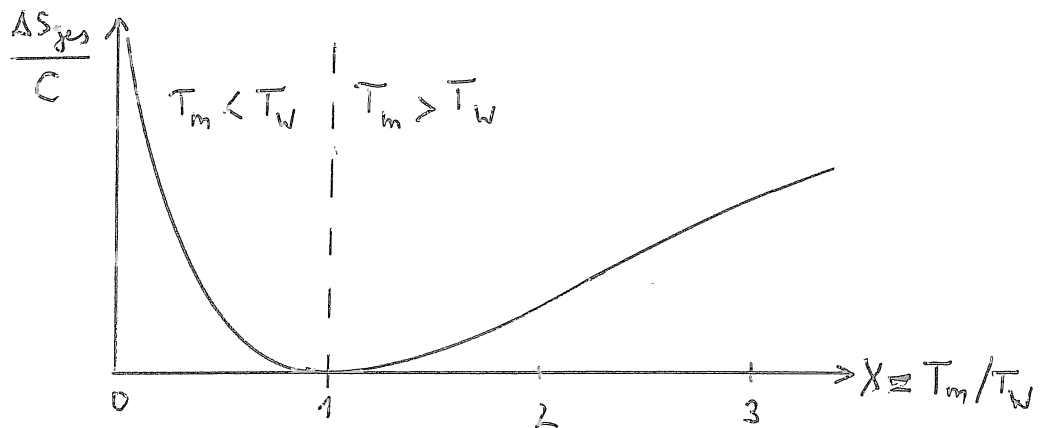
Mit  $T_m/T_w \equiv x$  folgt

$$\Delta S_{ges} = C (-\ln x - 1 + x),$$

$$\frac{d(\Delta S_{\text{ges}})}{dx} = C \left( -\frac{1}{x} + 1 \right), \quad C \left( 1 - \frac{1}{x} \right) = 0, \quad x = 1.$$

Die zweite Ableitung ist bei  $x=1$   $\left( \frac{d^2(\Delta S_{\text{ges}})}{dx^2} \right)_{x=1} = \left( \frac{C}{x^2} \right)_{x=1} = C > 0.$

Die Funktion  $\Delta S_{\text{ges}}/C$  hat daher bei  $x=1$  ein Minimum. Sie geht für  $x \rightarrow 0$  gegen  $\infty$  und ebenso, aber schwächer für  $x \rightarrow \infty$ . Die Entropie des Systems Münze plus Brunnen nimmt also immer zu, sowohl für  $T_m < T_w$  als auch für  $T_m > T_w$ .



## 5.8 Wärmeübergang bei vielen Temperaturschritten

a) Beim Prozess (1),  $400 \text{ K} \rightarrow 100 \text{ K}$ , gilt

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_K + \Delta S_R,$$

$$\Delta S_K^{(1)} = \int \frac{dQ_K}{T} = \int_{T_K}^{T_R} C \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_R}{T_K} = C \ln \frac{100}{400} = -1,39 C,$$

$$\Delta S_R^{(1)} = \frac{\Delta Q_R}{T_R} = -\frac{\Delta Q_K}{T_R} = \frac{C(T_K - T_R)}{T_R} = C \frac{400 - 100}{100} = +3,00 C,$$

$$\Delta S_{\text{ges}}^{(1)} = (3,00 - 1,39) C = +1,61 C.$$

Beim Prozess (2),  $400 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 200 \text{ K} \rightarrow 100 \text{ K}$ , gilt

$$\Delta S_K^{(2)} = C \ln \frac{T_R}{T_K} = C \ln \frac{100}{400} = -1,39 C,$$

$$\begin{aligned} \Delta S_R^{(2)} &= \sum_{i=1}^3 \frac{-\Delta Q_{K,i}}{T_i} = C \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta T}{T_i} = C \sum_{i=1}^3 \frac{100}{T_{i,100}} = \\ &= C \left( \frac{400 - 300}{300} + \frac{300 - 200}{200} + \frac{200 - 100}{100} \right) = +1,83 C. \end{aligned}$$

$$\Delta S_{ges} = (1,83 - 1,39) C = +0,44 C.$$

Beim Prozess (2) ist also die Entropieproduktion kleiner als beim Prozess (1).

- b) Für "unendlich viele" Temperaturschritte der Größe  $\delta \rightarrow 0$  zwischen 400 und 100 K findet man durch Abzählen, ähnlich wie beim Prozess (2):

$$\Delta S_r^{(\infty)} = C \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{300/\delta} \frac{\delta}{400 - (i+1)\delta}.$$

Die Summe ist im Grenzfall  $\delta \rightarrow 0$  gleich  $\ln 4$ , und damit folgt

$$\Delta S_{ges}^{(\infty)} = \Delta S_k + \Delta S_r^{(\infty)} = -1,39 C + 1,39 C = 0$$

Beweis für den Grenzwert der Summe:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{300/\delta} \frac{\delta}{400 - i\delta - \delta} &\rightarrow \int_{i=0}^{300/\delta} \frac{\delta}{400 - i\delta - \delta} di = \int_{i=0}^{300/\delta} \frac{di}{400/\delta - i - 1} = \\ &= - \left[ \ln \left( \frac{400}{\delta} - 1 - i \right) \right]_{i=0}^{300/\delta} = - \left[ \ln \left( \frac{400}{\delta} - 1 - \frac{300}{\delta} \right) - \ln \left( \frac{400}{\delta} - 1 \right) \right]. \\ \left[ \int \frac{dx}{A-x} = -\ln(A-x) \right] \end{aligned}$$

Für  $\delta \rightarrow 0$  kann man die Summanden 1 weglassen:

$$- \left[ \ln \frac{100}{\delta} - \ln \frac{400}{\delta} \right] = \ln 4 = 1,39.$$

### 5.9 Entropieänderung bei elektrischer Stromleitung

Die Entropieänderung im Widerstand ist Null, weil er sich nicht verändert und weil  $T = \text{const.}$  Die Entropieänderung der Umgebung ist

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{el}}{T} = \frac{I^2 R \Delta t}{T}, \quad \Delta S = \frac{1 A^2 \cdot 100 \Omega \cdot 60 s}{300 K} = 20 J/K,$$

weil die Energie als Joulesche Wärme hierhin abgeführt wird.

### 5.10 Entropie von Gummi

In Aufgabe 3.3a hatten wir für die Zustandszahl einer Polymerkette die Beziehung

$$\ln \Omega = N \ln N - N_R \ln N_R - N_L \ln N_L$$

erhalten. Dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der Monomeren der Länge  $\ell$ ,  $N_R$  die Zahl der nach rechts und  $N_L$  die der nach links gerichteten.

Wir müssen nun  $N_R$  und  $N_L$  durch  $N$  und die Konturlänge  $L$  ersetzen. In Aufgabe 3.3b hatten wir mit  $N = N_R + N_L$  gefunden:

$$L \doteq \ell(N_R - N_L) = \ell(2N_R - N) = \ell(N - 2N_L).$$

Daraus folgt

$$N_R = \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\ell} + N \right) = \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{L}{N\ell} \right), \quad N_L = \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{L}{N\ell} \right).$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{L}{N\ell} \right) \ln \left[ \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{L}{N\ell} \right) \right] - \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{L}{N\ell} \right) \ln \left[ \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{L}{N\ell} \right) \right] = \\ &= N \ln N - \left( \frac{N}{2} + \frac{L}{2\ell} \right) \left[ \ln \frac{N}{2} + \ln \left( 1 + \frac{L}{N\ell} \right) \right] + \\ &\quad - \left( \frac{N}{2} - \frac{L}{2\ell} \right) \left[ \ln \frac{N}{2} + \ln \left( 1 - \frac{L}{N\ell} \right) \right]. \end{aligned}$$

Mit der Näherung  $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$  ergibt sich für  $L \ll N$

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{L}{2\ell} \ln \frac{N}{2} - \left( \frac{N}{2} + \frac{L}{2\ell} \right) \left[ \frac{L}{N\ell} - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{N\ell} \right)^2 \right] + \\ &\quad - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} + \frac{L}{2\ell} \ln \frac{N}{2} - \left( \frac{N}{2} - \frac{L}{2\ell} \right) \left[ -\frac{L}{N\ell} - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{N\ell} \right)^2 \right] = \\ &= N \ln 2 - \frac{L^2}{N\ell^2} + \frac{N}{2} \frac{L^2}{N^2\ell^2} = N \ln 2 - \frac{L^2}{2N\ell^2}. \end{aligned}$$

Damit wird die Entropie

$$S(L) = k_B \ln \Omega = k_B N \left( \ln 2 - \frac{L^2}{2N\ell^2} \right).$$

Wie zu erwarten nimmt  $S$  mit wachsendem  $L$  ab, weil in diesem Sinne die Anzahl der möglichen Konfigurationen sinkt.

Die Temperaturabhängigkeit von  $L$  lässt sich nicht einfach begründen. Doch das Experiment zeigt, dass  $L$  bei konstanter Kraft  $F$  (einschließlich  $F=0$ ) mit wachsender Temperatur abnimmt (s. Aufg. 3.3f). Daher muss  $S$  im selben Sinne wachsen. Für den Ansatz  $L \sim A/T$  mit einer temperaturunabhängigen Konstanten  $A > 0$  folgt  $\partial S / \partial L = -k_B L / (N\ell^2)$

und

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial L} \cdot \frac{\partial L}{\partial T} = -\frac{k_B L}{N\ell^2} \left( \frac{-A}{T^2} \right) = \frac{A k_B L}{N\ell^2 T^2} > 0.$$

Eine andere Abschätzung geht vom ersten Hauptsatz aus:  $dU = TdS + FdL$ .  
Setzt man hier näherungsweise  $U = aT$  und  $F = bT$  bei konstanter Länge  
(a, b Konstanten, s. z.B. H.B. Callen "Thermodynamics and Introduction to  
Thermostatistics", S. 80), so folgt mit  $dS = dU/T - FdL/T$

$$dS = a \frac{dT}{T} - b dL \rightarrow S = a \ln T - bL + \text{const.}$$

Daraus ergibt sich  $S \sim \ln T$  in qualitativer Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Modellsysteme in Abb. 5.14.

### 5.11 Die "drei Entropien"

- Die Äquivalenz von (5.1) und (5.4) hatten wir schon im Abschn. 5.2.1 gezeigt, allerdings unter zwei Bedingungen:
  - Für  $T \rightarrow 0$  geht  $S \rightarrow 0$  (dritter Hauptsatz (5.36));
  - es gilt Gl. (4.33),  $dQ = kT d(\ln \Omega)$ , was für unsere drei Modellsysteme gezeigt wurde.
- Die Äquivalenz von (5.4) mit (5.47) hatten wir nur am idealen Paramagneten im Abschn. 5.9 gezeigt. Dies kann man verallgemeinern: Nach der Grundannahme (s. Abschn. 2.2) sind alle Mikrozustände (i) im thermodynamischen Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System gleichwahrscheinlich:  $P_i \equiv 1/\Omega$ .

Setzt man das in die Gibbs-Form (5.47) ein, so folgt

$$S = -k \sum_i \frac{1}{\Omega} \ln \Omega = +k \ln \Omega.$$

Dass die Gibbs-Form maximal wird, wenn alle  $P_i$  gleichgroß sind, hatten wir schon in Gl. (5.40) - (5.43) bewiesen.

### 5.12 Entropie des Einstein-Kristalls

Man geht von Gl. (3.20) aus:  $\ln \Omega(q, N) = (q + 3N) \ln(q + 3N) - q \ln q - 3N \ln(3N)$   
und setzt für  $q = U/(h\nu)$  den Ausdruck (3.23) ein:

$$q = \frac{3N}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{3N}{e^x - 1} \quad \text{mit} \quad x = \frac{h\nu}{kT}.$$

Die Nullpunktsenergie trägt nichts zur Entropie bei, weil sie nicht umverteilt werden kann. Daher kann man (3.23) anstatt (3.24) verwenden.  
Damit folgt

$$\ln \Omega = \left( \frac{3N}{e^x - 1} + 3N \right) \ln \left( \frac{3N}{e^x - 1} + 3N \right) - \frac{3N}{e^x - 1} \ln \frac{3N}{e^x - 1} - 3N \ln(3N).$$



Das wird weiter umgeformt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\ln \Omega}{3N} &= \frac{e^x}{e^x - 1} \ln \left( 3N \frac{e^x}{e^x - 1} \right) - \frac{1}{e^x - 1} [\ln(3N) - \ln(e^x - 1)] - \ln(3N) = \\
 &= \frac{e^x}{e^x - 1} \ln(3N) + \frac{e^x}{e^x - 1} \ln e^x - \frac{e^x}{e^x - 1} \ln(e^x - 1) + \\
 &\quad - \frac{1}{e^x - 1} \ln(3N) + \frac{1}{e^x - 1} \ln(e^x - 1) - \ln(3N) = \\
 &= \left[ \frac{e^x}{e^x - 1} - \frac{1}{e^x - 1} - 1 \right] \ln(3N) + \frac{e^x}{e^x - 1} \ln e^x + \\
 &\quad - \frac{e^x}{e^x - 1} \ln(e^x - 1) + \frac{1}{e^x - 1} \ln(e^x - 1).
 \end{aligned}$$

Die eckige Klammer ist gleich Null:  $\left[ \frac{e^x - 1 - e^x + 1}{e^x - 1} = 0 \right]$ .

Damit ist

$$\begin{aligned}
 \frac{\ln \Omega}{3N} &= \frac{e^x}{e^x - 1} \ln e^x - \frac{e^x}{e^x - 1} \ln(e^x - 1) + \frac{1}{e^x - 1} \ln(e^x - 1) = \\
 &= \frac{e^x}{e^x - 1} \ln e^x + \left[ \frac{1}{e^x - 1} - \frac{e^x}{e^x - 1} \right] \ln(e^x - 1).
 \end{aligned}$$

Diese eckige Klammer ist gleich -1. Dann folgt

$$\begin{aligned}
 \frac{\ln \Omega}{3N} &= \frac{e^x}{e^x - 1} \ln e^x - \ln(e^x - 1) = \frac{x e^x}{e^x - 1} - \ln[e^x(1 - e^{-x})] = \\
 &= \frac{x e^x}{e^x - 1} - \ln e^x - \ln(1 - e^{-x}) = \left( \frac{x e^x}{e^x - 1} - x \right) - \ln(1 - e^{-x}).
 \end{aligned}$$

Mit  $\frac{x e^x - x(e^x - 1)}{e^x - 1} = \frac{x}{e^x - 1}$  wird  $\frac{\ln \Omega}{3N} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$

und die Entropie

$$S = k \ln \Omega = 3kN \left( \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right).$$

Das stimmt mit Gl. (5.27) überein.

Für hohe Temperatur wird  $x = h\nu/kT \ll 1$ . Dann gilt näherungsweise

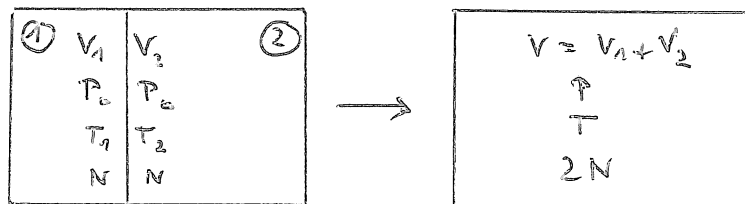
$$\begin{aligned}
 S &\approx 3kN \left[ \frac{x}{(1+x)-1} - \ln(1 - (1-x)) \right] = \\
 &= 3kN (1 - \ln x) = 3kN \left( 1 - \ln \frac{h\nu}{k} + \ln T \right).
 \end{aligned}$$

Für tiefe Temperatur wird  $x = h\nu/kT \gg 1$ . Dann gilt näherungsweise

$$S = 3kN \left( \frac{x}{e^x} - \ln 1 \right) = \frac{x}{e^x} = \frac{h\nu}{kT} e^{-h\nu/kT}.$$

Dies verschwindet für  $T \rightarrow 0$ , wie es nach dem dritten Hauptsatz sein muss.

### 5.13 Gasmischung



Nach Gl. (2.34b),  $U = 3NkT/2$ , gilt

$$U_1 + U_2 = \frac{3}{2} NkT_1 + \frac{3}{2} NkT_2, \quad U_{1+2} = \frac{3}{2} 2NkT.$$

Daraus folgt mit  $\Delta U = 0$ :  $T = (T_1 + T_2)/2$ .

Aus  $U_1 + U_2 = \frac{3}{2} P_0 V_1 + \frac{3}{2} P_0 V_2$ ,  $U_{1+2} = \frac{3}{2} P_0 (V_1 + V_2) = \frac{3}{2} P V$  folgt  $P = P_0$ .

Die Entropie  $S(T, N, V)$  (Gl. (5.10)) transformieren wir in  $S(T, N, P)$  mittels der idealen Gasgleichung.

Gleichung (5.10) lautet mit konstantem Glied A:

$$S(T, N, V) = kN \left( -\ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} \ln T + A \right).$$

Einsetzen von  $N/V = P/kT$  ergibt mit  $A' = A + \ln k$

$$S(T, N, P) = kN \left( -\ln P + \frac{5}{2} \ln T + A' \right).$$

Die Entropieänderung beim Mischen ist dann

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T, P_0, 2N) - S(T_1, P_0, N) - S(T_2, P_0, N) = \\ &= 2kN \left( \frac{5}{2} \ln T - \ln P_0 + A' \right) - kN \left( \frac{5}{2} \ln T_1 - \ln P_0 + A' \right) + \\ &\quad - kN \left( \frac{5}{2} \ln T_2 - \ln P_0 + A' \right) = \\ &= 2kN \cdot \frac{5}{2} \ln T - kN \frac{5}{2} (\ln T_1 + \ln T_2) = \\ &= \frac{5}{2} kN \left( \ln T^2 - \ln T_1 - \ln T_2 \right) = \frac{5}{2} kN \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}. \end{aligned}$$

Dies verschwindet für gleiche Anfangstemperaturen  $T_1 = T_2$ .

## Aufgaben zu Kapitel 6

=====

### 6.1 Zahlenbeispiel zur Abbildung 6.1

Zwei Einstein-Kristalle A und B enthalten  $N_A = 100$  und  $N_B = 200$  Oszillatoren und zusammen 150 Energiequanten von je 1,0 eV.

- Berechnen Sie die Größen  $\Omega_{A,B}$ ,  $S_{A,B}$  und  $T_{A,B}$  für den Fall  $q_A = 10$ .
- Leiten Sie die Gleichgewichts-Bedingung für  $q_A$  und  $q_B$  her, wenn beide Kristalle thermischen Kontakt haben.
- Wie groß sind dann  $\Omega^*$ ,  $S^*$  und  $T^*$ ?

### 6.2 Boltzmann-Wahrscheinlichkeit und freie Energie

Zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Atom im Wärmebad bei einer bestimmten Energie  $E_0$  zu finden, gleich  $e^{-(E_0 - TS)/kT}/Z$  ist mit der Zustandssumme  $Z$ .

### 6.3 Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme

- Berechnen Sie die Zustandssumme  $Z_a$  eines magnetischen Moments von  $1 \mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  mit zwei Einstellmöglichkeiten in einem Feld von 1 Tesla und in einem Wärmebad für die Temperaturen 0,01, 0,1, 1, 10, 100 und 1000 K. Zeichnen Sie  $Z_a(T)$  in einem geeigneten Koordinatensystem. Verwenden Sie  $\xi_1 = -\mu_B B$  und  $\xi_2 = +\mu_B B$ .
- Berechnen Sie die Zustandssumme  $Z_b(T)$  mit einem anderen Energienullpunkt,  $\xi_1 = 0$ ,  $\xi_2 = 2\mu_B B = 1,85 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ , und zeichnen Sie sie ein.
- Zeigen Sie, dass die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit der beiden Zustände mit der Energie  $\xi_1$  und  $\xi_2$  unabhängig von der Wahl des Energienullpunkts ist bzw. für beide Zustandssummen denselben Wert hat.

### 6.4 Zwei-Spin-System

Ein Magnetmodell besteht aus nur zwei Spins mit der Wechselwirkungsenergie  $\pm \xi$  im Wärmebad. Berechnen Sie seine möglichen Zustände und seine Boltzmann-Wahrscheinlichkeiten  $\mathcal{P}_i$  für Parallel- und Antiparallelstellung. Skizzieren Sie  $\mathcal{P}_i(T)$  und die mittlere Energie  $\langle U(T) \rangle$  des Systems.

### 6.5 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  vieler chemischer Reaktionen liegt bei etwa 0,5 eV. Um welchen Faktor  $f$  nimmt ihre Geschwindigkeit zu, wenn die Temperatur von 20 auf 30 °C erhöht wird?

6.6 Güte der Näherung (6.10) für  $\ln \Omega_A$  eines Reservoirs

Schätzen Sie die Größe des dritten Gliedes in der Taylor-Entwicklung (6.10) im Verhältnis zum zweiten Glied ab.

6.7 Änderung der Zustandszahl bei kleiner Energiezufuhr

- Berechnen Sie die Änderung der Zustandszahl einer makroskopischen Pflanze bei Absorption eines Photons von 2,0 eV Energie (im spektralen Maximum der Sonnenstrahlung).
- Führen Sie dasselbe für eine Antenne durch bei Absorption eines Quants einer frequenzmodulierten Radiowelle.
- Um wieviel nimmt die Zustandszahl des Weltalls zu, wenn eine Träne ins Meer fällt?

6.8 Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeit von Gasmolekülen

Berechnen Sie die Verteilung des Vektors  $\vec{v}$ , die einer Geschwindigkeitskomponente  $v_x$ , ihres Mittelwerts  $\langle v_x \rangle$ , denjenigen ihres Quadrats und denjenigen ihres Betrags. Diese Größen braucht man bei vielen Anwendungen der Maxwell-Verteilung.

6.9 Maxwell-Verteilung der kinetischen Energie von Gasmolekülen

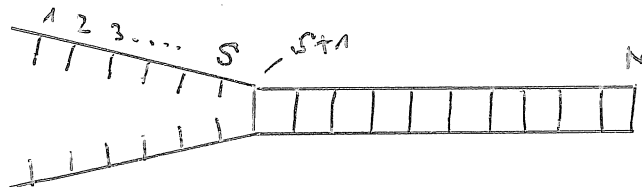
Berechnen Sie die Maxwell-Verteilung der kinetischen Energie von Molekülen eines idealen Gases sowie den Mittelwert  $\langle \epsilon \rangle$  und den wahrscheinlichsten Wert  $\epsilon_{\max}$ . Skizzieren Sie die Verteilungsfunktion.

6.10 Zustandssumme zweier Systeme

Zeigen Sie, dass die Zustandssumme  $Z(1+2)$  zweier Systeme 1 und 2 im thermischen Kontakt gleich  $Z(1) \cdot Z(2)$  ist.

6.11 Schmelzen von DNS-Molekülen

Als einfaches Modell für die DNS betrachten wir eine Kette von  $N$  Gliedern, die nach Art eines Reißverschlusses offen oder geschlossen sein können:



Im geschlossenen Zustands hat ein Glied die Energie 0, zum Öffnen ist die Energie  $\epsilon$  erforderlich. Die Kette sei von links her bis zum Glied  $s$  geöffnet.

- Berechnen Sie die Zustandssumme dieser Kette.

b) Berechnen Sie den Mittelwert  $\langle s \rangle$  bei der Temperatur  $T$ .

c) Wie groß ist  $\langle s \rangle$  bei  $N \gg 1$  für  $\mathcal{E} \gg kT$  und für  $\mathcal{E} \ll kT$ ?

6.12 Boltzmann-Wahrscheinlichkeit für ein System im P- und T-Reservoir

Leiten Sie die Gleichung (6.18) für ein ideales Gas mit thermischer und mechanischer Wechselwirkung her.

# Lösungen zu Kapitel 6

## 6.1 Zahlenbeispiel zu Abbildung 6.1

a) Nach Gleichung (3.19) gilt  $\Omega(q, N) = \left(\frac{q+N}{q}\right)^q \left(\frac{q+N}{N}\right)^N$ .

Mit  $N_A = 100$ ,  $N_B = 200$ ,  $q_A = 10$  und  $q_B = 140$  folgt

$$\Omega_A = \left(\frac{10+100}{10}\right)^{10} \left(\frac{10+100}{100}\right)^{100} = 11^{10} \cdot 1,1^{100} = 3,574 \cdot 10^{14},$$

$$\Omega_B = \left(\frac{140+200}{140}\right)^{140} \left(\frac{140+200}{200}\right)^{200} = 2,429^{140} \cdot 1,429^{200} = 1,121 \cdot 10^{100},$$

$$S_A = k \ln \Omega_A = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 33,51 = 4,628 \cdot 10^{-22} \text{ J/K},$$

$$S_B = k \ln \Omega_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 230,4 = 3,182 \cdot 10^{-21} \text{ J/K}.$$

Nach Gl. (3.22) gilt mit  $U = q\varepsilon$ :  $T = \frac{\varepsilon}{k} \left( \ln \frac{U+N\varepsilon}{U} \right)^{-1}$ .

Mit den Zahlen  $\varepsilon = 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ,  $N_A = 100$ ,  $N_B = 200$ ,  $q_A = 10$  und  $q_B = 140$  ergibt sich

$$T_A = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \left( \ln \frac{10+100}{10} \right)^{-1} = 4,838 \text{ K},$$

$$T_B = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \left( \ln \frac{140+200}{140} \right)^{-1} = 13,074 \text{ K}.$$

b) Nach Gleichung (3.21) gilt  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{U/2 + N}{U/\varepsilon}$ .

Die Gleichgewichtsbedingung (2.6) lautet

$$\frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial U_A} = \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial U_B}, \quad \text{also mit } U = q\varepsilon$$

$$\frac{q_A + N_A}{q_A} = \frac{q_B + N_B}{q_B} \quad \text{bzw.} \quad \frac{q_A}{N_A} = \frac{q_B}{N_B}.$$

Mit  $N_A = 100$ ,  $N_B = 200$  folgt  $q_B = 2q_A$  im Gleichgewicht.

c) Mit den oben angegebenen Beziehungen ergibt sich für  $N^* = 300$  und  $q^* = 150$

$$\Omega^* = \left(\frac{150+300}{150}\right)^{150} \left(\frac{150+300}{300}\right)^{300} = 3^{150} \cdot 1,5^{300} = 2,486 \cdot 10^{124},$$

$$S^* = k \ln \Omega^* = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 286,4 = 3,956 \cdot 10^{-21} \text{ J/K},$$

$$T^* = \frac{\varepsilon}{k} \left( \ln \frac{q^* + N^*}{q^*} \right)^{-1} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \cdot 0,910 = 10.559 \text{ K.}$$

Wenn Sie sich über die Größenordnung von  $10^4 \text{ K}$  bei den berechneten Temperaturen wundern, so bedenken Sie bitte, dass  $kT$  bei Raumtemperatur  $0,04 \text{ eV}$  entspricht,  $1 \text{ eV}$  also dem 25fachen dieser Temperatur, nämlich  $7325 \text{ K}$ .

## 6.2 Boltzmann-Wahrscheinlichkeit und freie Energie

Für eine Energie  $E_0$  mit  $\omega$  Verteilungsmöglichkeiten ( $s = 1, \dots, \omega$ ) ist die Wahrscheinlichkeit, das Atom bei  $E_0$  anzutreffen

$$P_{E_0} = \omega P_s.$$

Mit  $E_s = E_0$

und mit  $P_s = e^{-E_0/kT}/Z$  aus Gl. (6.16) folgt dann

$$P_{E_0} = \frac{\omega}{Z} e^{-E_0/kT}$$

(s. Gl. (6.17)). Setzt man hier  $\omega = e^{\ln \omega} = e^{S/k}$  mit der "Entropie"  $S$  des Atoms, so folgt

$$P_{E_0} = \frac{1}{Z} e^{S/k} \cdot e^{-E_0/kT} = \frac{1}{Z} e^{-(E_0 - TS)/kT}.$$

Die Kombination  $(E - TS)$  heißt freie Energie (Näheres im Kap. 12).

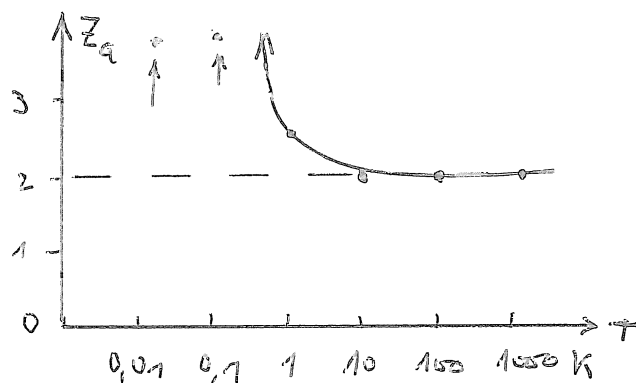
## 6.3 Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme

a) Die Zustandssumme lautet für dieses Zweiniveau-System

$$Z_a = e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} = e^{\mu_B/kT} + e^{-\mu_B/kT}.$$

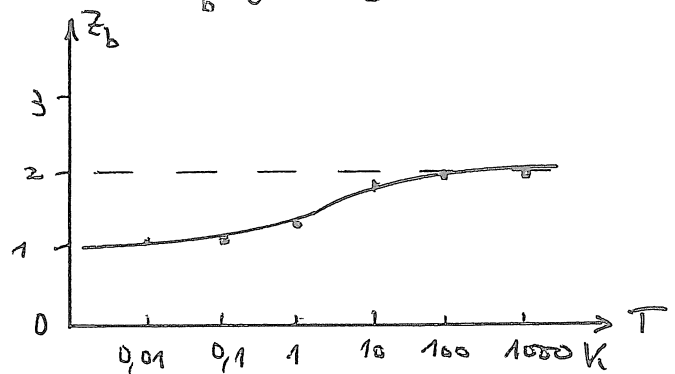
Es ist  $\varepsilon/k = 0,672 \text{ K}$  und man erhält folgende Werte für  $Z_a(T)$ :

T (K)	$Z_a$
0,01	$1,530 \cdot 10^{29}$
0,1	829,0
1	2,469
10	2,005
100	2,000 04
1000	2,000 000



b) Jetzt ist  $\epsilon_1 = 0$  und  $\epsilon_2 = +2\mu_B B$ ,  $\epsilon_2/k = 1,34$  K, und man erhält für

T (K)	$Z_b$
0,01	$1 + 6,38 \cdot 10^{-59}$
0,1	1,000 0015
1	1,262
10	1,875
100	1,987
1000	1,999



c) Für  $T = 1$  K ist

$$P_{1a} = \frac{e^{-\epsilon_{1a}/kT}}{Z_a} = 0,792, \quad P_{1b} = \frac{e^{-\epsilon_{1b}/kT}}{Z_b} = 0,792,$$

$$P_{2a} = \frac{e^{-\epsilon_{2a}/kT}}{Z_a} = 0,207, \quad P_{2b} = \frac{e^{-\epsilon_{2b}/kT}}{Z_b} = 0,207,$$

und für  $T = 10$  K gilt entsprechend

$$P_{1a} = 0,533, \quad P_{1b} = 0,533,$$

$$P_{2a} = 0,466, \quad P_{2b} = 0,466.$$

Für andere Temperaturen erhält man die gleiche Übereinstimmung.

Obwohl die Zustandssumme für jede Wahl des Energie-Nullpunkts einen anderen Verlauf hat, sind die Boltzmann-Wahrscheinlichkeiten dieselben

Allgemein gilt für einen beliebigen Energienullpunkt  $E_0$

$$Z = e^{-\frac{E_1 + E_0}{kT}} + e^{-\frac{E_2 + E_0}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{kT}} \left( e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} \right)$$

sowie

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i + E_0}{kT}} = \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}}}$$

Dies ist unabhängig von  $E_0$ .

#### 6.4 Zwei-Spin-System

Die vier möglichen Zustände sind folgende:  $\uparrow\uparrow$   $\uparrow\downarrow$   $\downarrow\uparrow$   $\downarrow\downarrow$

Die Energien dieser Zustände lauten:  $+\epsilon$   $-\epsilon$   $-\epsilon$   $+\epsilon$

Ihre Boltzmann-Faktoren sind:

$$e^{-\epsilon/kT} \quad e^{+\epsilon/kT} \quad e^{+\epsilon/kT} \quad e^{-\epsilon/kT}$$

Die Zustandssumme ist demnach

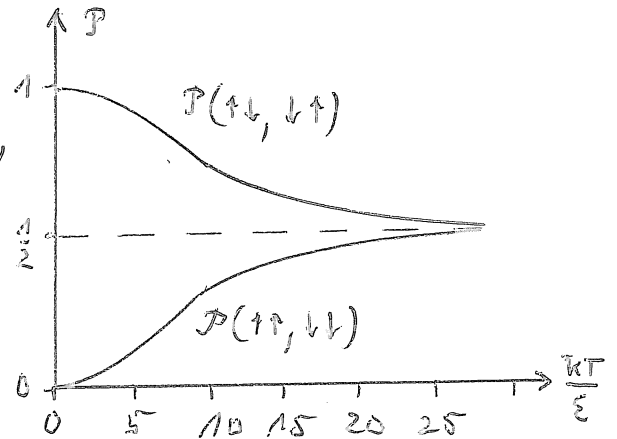
$$Z = 2e^{-\epsilon/kT} + 2e^{+\epsilon/kT} = 4 \cosh \frac{\epsilon}{kT}.$$



Die Wahrscheinlichkeiten sind

$$P(\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow) = \frac{2e^{-\varepsilon/kT}}{Z} = \frac{1}{1+e^{2\varepsilon/kT}}$$

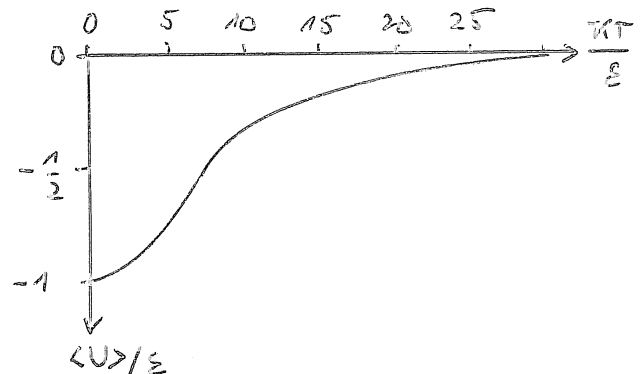
$$P(\downarrow\downarrow, \uparrow\uparrow) = \frac{2e^{+\varepsilon/kT}}{Z} = \frac{1}{1+e^{-2\varepsilon/kT}}$$



Die mittlere Energie ist gleich der Summe der Produkte der Einzelenergien, multipliziert mit ihren relativen Boltzmann-Wahrscheinlichkeiten:

$$\langle U \rangle = \frac{2(-\varepsilon)e^{\varepsilon/kT} + 2(+\varepsilon)e^{-\varepsilon/kT}}{2e^{\varepsilon/kT} + 2e^{-\varepsilon/kT}} = -\varepsilon \tanh \frac{\varepsilon}{kT}.$$

Das stimmt für  $\varepsilon = \mu B$  mit der Energie des wechselwirkungs-freien Spinsystems im Magnetfeld überein.



## 6.5 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion im Wärmebad ist proportional zu  $e^{-E_a/kT}$ , und bei Temperaturerhöhung um  $\Delta T$  zu  $e^{-E_a/[k(T+\Delta T)]}$ . Die relative Geschwindigkeitszunahme ergibt sich dann folgendermaßen:

$$f = \frac{e^{-E_a/[k(T+\Delta T)]}}{e^{-E_a/kT}} = \exp \left[ -\frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T+\Delta T} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

und für  $\Delta T \ll T$   $f \approx \exp \left[ \frac{E_a}{k} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \right].$

Einsetzen der Zahlen liefert  $f \approx 1,96 \approx 2$ .

## 6.6 Güte der Näherung (6.10) für $\ln \Omega_A$ eines Reservoirs

Gleichung (6.10) lautet mit dem dritten Entwicklungsglied

$$\ln \Omega_A(E^R - E_s) = \ln \Omega_A(E^R) - \frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial E_A} E_s + \frac{\partial^2 \ln \Omega_A}{\partial E_A^2} E_s^2 + \dots$$

Mit  $\partial \ln \Omega_A / \partial E_A = 1/kT$  ergibt sich

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_A}{\partial E_A^2} E_S^2 = \frac{E_S^2}{k} \cdot \frac{\partial}{\partial E_A} \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{E_S^2}{kT^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial E_A} = - \frac{E_S}{kT} \cdot \frac{E_S}{C_A T}$$

( $C_A$  Wärmekapazität des großen Systems A). Die Energie  $E_S$  des kleinen Systems ist sicher klein gegenüber derjenigen des Reservoirs. Wenn

also  $E_S \ll C_A T$ , dann ist  $\frac{\partial^2 \ln \Omega_A}{\partial E_A^2} E_S^2 \ll \frac{E_S}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial E_A} E_S$ .

Somit ist das dritte Glied der Entwicklung sehr klein gegen das zweite.

### 6.7 Änderung der Zustandszahl bei kleiner Energiezufuhr

a) Es gilt nach Gleichung (2.8),  $\Delta \ln \Omega = \Delta E / kT$ . Mit  $\Delta E = 2,0 \text{ eV} = 3,20 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  und  $T = 300 \text{ K}$  ergibt sich

$$\Delta \ln \Omega = \frac{3,20 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}} = 77,3, \quad \Delta \Omega = 3,72 \cdot 10^{33}$$

b) Für  $f = 100 \text{ MHz}$  (UKW) ist  $\Delta E = \Delta (hf) = 6,63 \cdot 10^{-26} \text{ J}$  und

$$\Delta \ln \Omega = \frac{6,63 \cdot 10^{-26}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}} = 1,60 \cdot 10^{-5}$$

sowie  $\Delta \Omega = 1,000 016$ .

c) Bei geeigneten Vernachlässigungen gilt  $\Omega_{\text{O}_2}^{\text{vor}} \sim V_{\text{O}_2}^{N_{\text{O}_2}}$ ,  $\Omega_{\text{O}_2}^{\text{nach}} \sim (V_{\text{O}_2} + V_{\text{tr}})^{N_{\text{O}_2} + N_{\text{tr}}} \approx V_{\text{O}_2}^{N_{\text{O}_2} + N_{\text{tr}}}$ ,  
 $\frac{\Omega_{\text{O}_2}^{\text{nach}}}{\Omega_{\text{O}_2}^{\text{vor}}} = \frac{V_{\text{O}_2}^{N_{\text{O}_2} + N_{\text{tr}}}}{V_{\text{O}_2}^{N_{\text{O}_2}}} = V_{\text{O}_2}^{N_{\text{tr}}}$ .

Die geschätzten Zahlenwerte sind  $V_{\text{O}_2}^{\text{(Welt)}} \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$ ,  $V_{\text{tr}} \approx 2,7 \cdot 10^8 \text{ m}^3$ ,  
 $N_{\text{O}_2} \approx 4,5 \cdot 10^{46}$ ,  $N_{\text{tr}} \approx 8,8 \cdot 10^{20}$ . Einsetzen dieser Größen liefert

$$\frac{\Omega_{\text{O}_2}^{\text{nach}}}{\Omega_{\text{O}_2}^{\text{vor}}} = (1,4 \cdot 10^{18})^{8,8 \cdot 10^{20}} \approx 10^{1,6 \cdot 10^{22}}$$

### 6.8 Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten von Gasmolekülen

Gleichung (6.37) für den Betrag  $v$  von  $\vec{v}$  lautet

$$\mathcal{D}(v) dv = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/(2kT)} dv.$$

Um die Verteilung des Vektors  $\vec{v}$  zu erhalten, müssen wir durch das Volumen  $4\pi v^2 dv$  der Kugelschale in Abb. 6.13 dividieren und das Intervall  $d^3\vec{v}$  für das Volumenelement einführen:

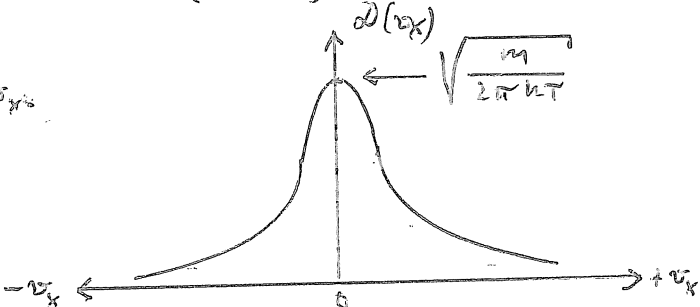
$$\mathcal{D}(\vec{v}) d^3\vec{v} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} d^3\vec{v}.$$

Damit haben wir die Integration von  $\vec{v}$  über die Schale, die wir im Text durchgeführt hatten, wieder rückgängig gemacht.

Um  $v_x$  zu erhalten, müssen wir diesen Ausdruck nun über  $v_y$  und  $v_z$  integrieren:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(v_x) dv_x &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_y dv_z = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v_x^2/(2kT)} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m v_y^2/(2kT)} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m v_z^2/(2kT)} dv_z. \end{aligned}$$

Mit  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$  (s. Formelsammlung) folgt

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(v_x) dv_x &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v_x^2/(2kT)} dv_x \cdot \left( \frac{2\pi kT}{m} \right) = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2/(2kT)} dv_x \end{aligned}$$


Den Mittelwert  $\langle v_x \rangle$  erhält man in bekannter Weise als

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \mathcal{D}(v_x) dv_x.$$

Da  $\mathcal{D}(v_x)$  spiegelbildlich zu  $v_x = 0$  verläuft, heben sich Beiträge mit positivem und negativem  $v_x$  gegenseitig auf; also ist  $\langle v_x \rangle = 0$ .

Das gilt aber nicht für  $\langle v_x^2 \rangle$ :

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \mathcal{D}(v_x) dv_x = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-m v_x^2/(2kT)} dv_x.$$

In der Formelsammlung findet man

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}.$$

Damit folgt

$$\langle v_x^2 \rangle = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \left( \frac{kT}{m} \right)^{3/2} = \frac{kT}{m}.$$

Schließlich berechnen wir noch den Mittelwert des Betrags von  $v_x$ .

Weil positive und negative Werte von  $v_x$  gleichwahrscheinlich sind (s. obige Skizze), gilt

$$\begin{aligned}\langle |v_x| \rangle &= 2 \int_0^{+\infty} v_x \mathcal{D}(v_x) dv_x = \\ &= 2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{+\infty} e^{-m v_x^2 / (2kT)} v_x dv_x,\end{aligned}$$

und (s. Formelsammlung)  $\int_0^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$

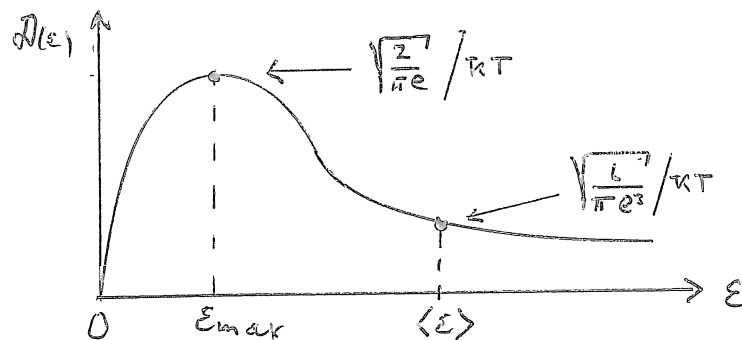
somit

$$\langle |v_x| \rangle = 2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}.$$

### 6.9 Maxwell-Verteilung der kinetischen Energie von Gasmolekülen

Man erhält  $\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$  aus Gl. (6.37) durch Ersetzen von  $m v^2/2$  durch  $\varepsilon$  bzw.  $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$ ,  $dv = (2m\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$ :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \frac{2\varepsilon}{m} e^{-\varepsilon/kT} (2m\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.\end{aligned}$$



Den Mittelwert  $\langle \varepsilon \rangle$  erhält man in bekannter Weise:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon.$$

Mit  $\varepsilon \equiv x^2$ ,  $d\varepsilon = 2x dx$ ,  $\varepsilon^{3/2} = x^3$  folgt

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} 2x^4 e^{-x^2/kT} dx \quad \text{und mit} \quad \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \cdot 2 \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi} (kT)^{5/2} = \frac{3}{2} kT.$$

Das entspricht dem Gleichverteilungssatz (6.48) für ein Molekül mit drei Freiheitsgraden.

Der Wahrscheinlichste Wert  $\varepsilon_{\max}$  entspricht dem Maximum der oben dargestellten Funktion. Man setzt  $d\mathcal{Q}/d\varepsilon = 0$  und erhält

$$\frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \left( -\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{kT} \right) = 0$$

und daraus  $\varepsilon_{\max} = kT/2$ .

#### 6.10 Zustandssumme zweier Systeme

Aus der Grundannahme (s. Abschn. 2.2) folgt, dass jeder erreichbare Zustand  $s$  des kombinierten Systems mit  $\varepsilon_s = \varepsilon_{s_1} + \varepsilon_{s_2}$  existiert. Dann gilt

$$\begin{aligned} Z(1+2) &= \sum_s e^{-\varepsilon_s/kT} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-(\varepsilon_{s_1} + \varepsilon_{s_2})/kT} = \\ &= \sum_{s_1} e^{-\varepsilon_{s_1}/kT} \cdot \sum_{s_2} e^{-\varepsilon_{s_2}/kT} = Z_1 \cdot Z_2. \end{aligned}$$

#### 6.11 Schmelzen von DNS-Molekülen

a) Die Zustandssumme für alle  $N$  Glieder lautet, da  $s$  jeden Wert von 0 bis  $N$  annehmen kann:

$$\begin{aligned} Z &= e^{-0 \cdot \varepsilon/kT} + e^{-1 \cdot \varepsilon/kT} + e^{-2 \cdot \varepsilon/kT} + \dots + e^{-N \varepsilon/kT} = \\ &= \sum_{s=0}^N e^{-s \cdot \varepsilon/kT} \equiv \sum_{s=0}^N x^s, \quad x = e^{-\varepsilon/kT}. \end{aligned}$$

Für diese Summe findet man in einer mathematischen Formelsammlung den Ausdruck

$$\sum_{s=0}^N x^s = \frac{1 - x^{N+1}}{1 - x}, \quad (x \neq 1). \quad (*)$$

Also gilt

$$Z = \frac{1 - e^{-(N+1)\varepsilon/kT}}{1 - e^{-\varepsilon/kT}}.$$

b) Den Mittelwert  $\langle s \rangle$  erhält man in bekannter Weise mit Hilfe der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}_s = x^s / Z = e^{-s\varepsilon/kT} / Z$ :

$$\langle s \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{s=0}^N s x^s.$$

Und das ist gleich  $x \frac{d \ln Z}{dx} = \frac{x}{Z} \frac{dZ}{dx}$

wie man folgendermaßen sehen kann:

$$\frac{dZ}{dx} = \sum \frac{d}{dx} x^s = \sum s x^{s-1} = \frac{1}{x} \sum s x^s, \quad \sum s x^s = x \frac{dZ}{dx}.$$

Es gilt also  $\langle s \rangle = x \frac{d \ln Z}{dx}$ .

Nun drücken wir Z noch durch x und N aus. Nach Gl. (\*) gilt

$$\frac{d \ln Z}{dx} = \frac{d}{dx} \left[ \ln(1 - x^{N+1}) - \ln(1 - x) \right] = \frac{(N+1)x^N}{1 - x^{N+1}} + \frac{1}{1 - x}$$

und

$$\langle s \rangle = x \frac{d \ln Z}{dx} = \frac{(N+1)x^{N+1}}{x^{N+1} - 1} - \frac{x}{1 - x}. \quad (**)$$

Mit  $x = e^{-\varepsilon/kT}$  erhält man die Temperaturabhängigkeit von  $\langle s \rangle$ .

- c) Für die Tieftemperaturnäherung  $\varepsilon/kT \gg 1$  gilt  $x = e^{-\varepsilon/kT} \ll 1$ , und für großes N ist  $x^{N+1} \ll 1$ . Damit können wir  $x^{N+1}$  im Zähler von (\*\*) gegen 1 vernachlässigen und erhalten

$$Z \approx \frac{1}{1 - x}, \quad \ln Z = -\ln(1 - x),$$

sowie

$$\langle s \rangle = x \frac{d \ln Z}{dx} = \frac{x}{1 - x} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1 - e^{-\varepsilon/kT}}.$$

Für  $\varepsilon/kT \gg 1$  kann man den Nenner gleich 1 setzen und erhält  $\langle s \rangle \approx e^{-\varepsilon/kT}$ , das heißt  $\langle s \rangle \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ . Die Kette ist geschlossen. Die Hochtemperaturnäherung  $\varepsilon/kT \ll 1$ ,  $x = e^{-\varepsilon/kT} \lesssim 1$  erhält man folgendermaßen: Aus (\*\*) wird für  $N \gg 1$

$$\langle s \rangle = \frac{N x^N}{x^N - 1} - \frac{x}{x - 1} = \frac{N x^N (x - 1) - x (x^N - 1)}{(x^N - 1)(x - 1)}.$$

Hier gehen Zähler und Nenner für  $x \rightarrow 1$  gegen Null. Zweimalige Anwendung der Bernoulli-L'Hospitalischen Regel liefert für  $x \rightarrow 1$  und  $N \gg 1$

$$\langle s \rangle = \frac{N^2 [(N+1) - (N-1)] - N(N+1)}{N(N+1) - N(N-1)} = \frac{N-1}{2}.$$

Das heißt, bei hoher Temperatur ist die Kette im Mittel zur Hälfte geöffnet.

### 6.12 Boltzmann-Wahrscheinlichkeit für ein System im P- und T-Reservoir

Man geht von der Zustandszahl  $\Omega$  als Funktion von Energie und Volumen aus. Das kleine System habe die Energie  $E_s$  und das Volumen  $V_s$  im Quantenzustand  $s$ . Anstelle von Gl. (6.10) erhält man dann (Bezeichnungen wie im Text):

$$\ln \Omega_A(E^* - E_s, V^* - V_s) = \ln \Omega_A(E^*, V^*) - \frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial E_A} E_s - \frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial V_A} V_s \pm \dots$$

Mit  $\partial \ln \Omega_A / \partial E_A = 1/kT$  und  $\partial \ln \Omega_A / \partial V_A = N/V = P/(kT)$  (s. Gl. (4.5a))

für ein ideales Gas folgt anstelle von Gl. (6.12)

$$\Omega_A(E^* - E_s, V^* - V_s) = \Omega_A(E^*, V^*) e^{-E_s/kT} e^{-PV_s/kT}$$

sowie anstelle von Gl. (6.13)

$$P_s = C' e^{-(E + PV)_s / kT}.$$

Die Normierung  $\sum P_s = 1$  liefert dann die Beziehung (6.18) für ein System im Temperatur- und Druckreservoir (s. Abb. 6.7). Ganz analog geht die Berechnung für gleichzeitigen Wärme- und Teilchenaustausch (s. Gl. (6.19)) oder für Volumen- und Teilchenaustausch:

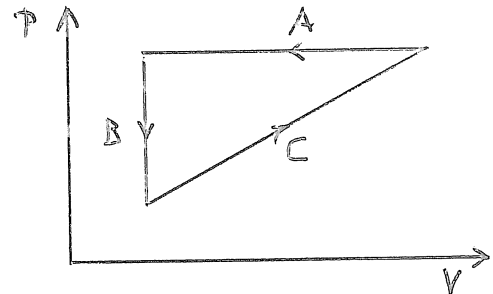
$$P_s(P, \xi) = \frac{e^{-(PV - \xi N)_s / kT}}{\sum_s e^{-(PV - \xi N)_s / kT}}.$$

## Aufgaben zu Kapitel 7

### 7.1 Kreisprozess mit idealem Gas I

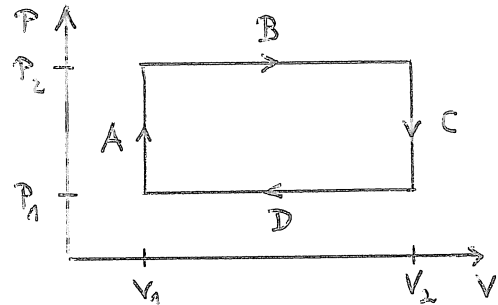
Ein ideales Gas durchläuft den hier dargestellten Kreisprozess. Bestimmen Sie die Vorzeichen von  $\Delta W$ ,  $\Delta U$  und  $\Delta Q$  für jedes der drei Teilstücke und für den Kreisprozess als Ganzes.

Skizzieren Sie die Energieüberträge mit Pfeilen in der Figur. Arbeitet der Prozess als Wärme-Kraft- oder als Kraft-Wärme-Maschine (Kühlmaschine)?



### 7.2 Kreisprozess mit zweiatomigem Gas

Ein zweiatomiges ideales Gas durchläuft den hier dargestellten Kreisprozess. Dabei sind Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade angeregt. Berechnen Sie  $\Delta W$ ,  $\Delta Q$  und  $\Delta U$  für jedes Teilstück und für den Kreisprozess als Ganzes sowie den Wirkungsgrad desselben für die Werte  $V_2 = 3V_1$  und  $P_2 = 2P_1$ . Leistet der Prozess Arbeit oder wirkt er als Kühlmaschine (Wärmepumpe oder Kühltank oder Klimaanlage)?



### 7.3 Fahrradpumpe

Mit einer Fahrradpumpe wird ein Liter Luft von Normaldruck und  $T = 293\text{ K}$  adiabatisch auf 6 atm komprimiert.

- Wie groß ist das Endvolumen?
- Wieviel Arbeit muss man dabei leisten?
- Wie hoch ist die Temperatur unmittelbar nach der Kompression?

### 7.4 Wirkungsgrad einer Wärme-Kraft-Maschine

Ein Kraftwerk erzeugt 1,5 GW elektrische Leistung. Die Turbinen arbeiten bei  $600\text{ °C}$  Eingangs- und bei  $20\text{ °C}$  Ausgangstemperatur.

- Wie groß ist der maximale Wirkungsgrad?
- Wenn die Eingangstemperatur auf  $630\text{ °C}$  erhöht wird: Wie groß ist die Gewinnsteigerung bei gleicher Eingangsenergie, wenn die zusätzlich gewonnene Energie für 7 Cent pro kWh verkauft wird?



### 7.5 Abwärme eines Kraftwerks

Ein Kraftwerk erzeugt 1,5 GW elektrische Leistung mit einem Wirkungsgrad von 35%.

- Welche Abwärmeleistung entsteht dabei?
- Die Abwärme wird an einen Fluss mit einem Wasserstrom von  $200 \text{ m}^3/\text{s}$  abgeführt. Um wieviel steigt seine Temperatur?
- Wenn die Abwärme zum Verdampfen anstatt zum Erwärmen des Flusswassers verwendet wird: Wieviel muss pro Stunde verdampfen und um wieviel sinkt der Wasserstrom dadurch?

### 7.6 Nutzung der Meereswärme

Eine Wärme-Kraft-Maschine soll zwischen der Temperaturdifferenz von Oberflächenwasser ( $25^\circ\text{C}$ ) und Tiefsee ( $6^\circ\text{C}$ ) arbeiten. Wie groß ist ihr maximaler Wirkungsgrad und wieviel Wasser muss sie zu jeder Zeit mindestens umsetzen um 0,5 GW elektrische Leistung zu liefern? Die realen Arbeitstemperaturen, bei denen die Wärme umgesetzt wird, weichen jeweils um  $\pm 5 \text{ K}$  von den oben genannten ab.

### 7.7 Wärmepumpe

Der Leistungsfaktor  $\varepsilon_{\text{WP}}$  einer Wärmepumpe steigt nach Abb. 7.6b mit abnehmendem Unterschied zwischen den Temperaturen des warmen und des kalten Reservoirs.

- Beschreiben Sie, warum eine Wärmepumpe vordergründig sehr viel günstiger ist als eine elektrische Heizung. Hintergründig, bei der Berücksichtigung des Wirkungsgrads  $\eta$  der Elektrizitätserzeugung für den Betrieb der Wärmepumpe, ist sie jedoch nur etwas günstiger. Untersuchen Sie diese Aussage für  $T_w = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 10^\circ\text{C}$  und  $\eta = 0,35$ .
- Berechnen Sie  $T_w$  als Funktion von  $T_k$  unter der Annahme, dass der Energieverlust des mit der Wärmepumpe beheizten Gebäudes proportional zu  $(T_w - T_k)$  ist.

### 7.8 Stirling-Prozess ohne Regenerator

Ein Stirling-Motor ohne Regenerator nimmt im Gegensatz zu der Feststellung in Gl. (7.22) beim Weg  $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}$  in Abb. 7.9 die Wärmeenergie  $\Delta Q_{12}$  (Gl. (7.15)) aus dem warmen Reservoir auf anstatt aus dem Regenerator. Berechnen Sie den Wirkungsgrad für diese Maschine und vergleichen Sie ihn mit demjenigen für den Carnot-Prozess.

### 7.9 Dampfmaschine

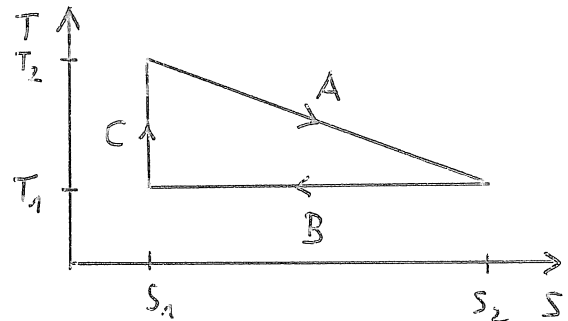
Ein Wärmekraftwerk liefert eine mechanische Leistung von  $1,0 \text{ GW}$ . Berechnen Sie, welche Dampfmasse dafür pro Sekunde durch die Maschine strömen muss. Die spezifische Enthalpie im Punkt ⑤ der Abb. 7.19b beträgt  $3500 \text{ kJ/kg}$ , im Punkt ⑥ dagegen nur  $1800 \text{ kJ/kg}$ . In den Punkten ① und ⑥ ist sie fast gleich groß.

### 7.10 Kühltisch I

Ein Kühltisch arbeitet zwischen einer Innentemperatur von  $7^\circ\text{C}$  und einer Außentemperatur (am Wärmetauscher) von  $35^\circ\text{C}$ . Um wieviel Prozent steigt der Energieverbrauch, wenn durch Wärmestau im Kondensator die Außentemperatur um  $5 \text{ K}$  zunimmt?

### 7.11 Kreisprozess mit idealem Gas II

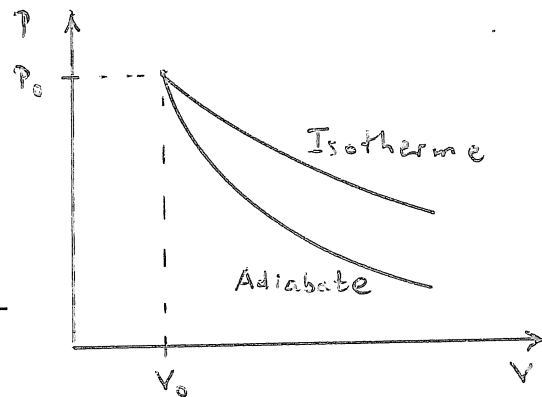
Ein ideales Gas durchläuft den hier skizzierten Kreisprozess. Berechnen Sie die Arbeits- und Wärmeüberträge auf den drei Teilstücken sowie den Wirkungsgrad für eine Wärme-Kraft-Maschine.



### 7.12 Gasexpansion I

Eine Isotherme und eine Adiabate gehen vom Punkt  $(P_0, V_0)$  aus.

- Gibt es noch einen zweiten Schnittpunkt der beiden Kurven?
- Bei welchem Wert  $\hat{V}$  haben beide Kurven die gleiche Steigung? Wie groß sind dann die Drücke?



### 7.13 Gasexpansion II

Ein einatomiges ideales Gas befindet sich im Volumen  $V_0$  bei der Temperatur  $T_0$ . Es dehnt sich quasistatisch auf  $10V_0$  aus: a) isotherm, b) isobar und c) adiabatisch. Berechnen Sie für alle drei Prozesse  $\Delta W$ ,  $\Delta Q$  und die Endtemperatur  $T^*$  und drücken Sie diese Größen durch  $N$ ,  $T_0$ ,  $V_0$  und  $k$  aus.

#### 7.14 Carnot-Prozess

Ein (reversibler) Carnot-Prozess beginnt zwischen den Temperaturen  $T_w^V$  und  $T_k^V$  und läuft bei abnehmender Temperaturdifferenz in den begrenzten Reservoirs so lange, bis dort  $T_w^n = T_k^n = T^*$  ist. Die Wärmekapazität jedes der beiden Reservoirs ist  $C$ .

a) Wie groß ist  $T^*$ ?

b) Wieviel Arbeit hat der Prozess insgesamt geleistet?

#### 7.15 Perpetuum mobile

Ein Erfinder behauptet, eine Wärme-Kraft-Maschine gebaut zu haben, die für jedes, an das kalte Reservoir abgeführte, Joule drei Joule Arbeit leistet. Sie arbeitet zwischen  $T_w = 500^\circ\text{C}$  und  $T_k = 20^\circ\text{C}$ . Ist das möglich?

#### 7.16 Abwärme eines Kraftwerks

Ein Fluss mit der Temperatur  $T_k = 15^\circ\text{C}$  dient als Kühlwasser für ein Wärmekraftwerk mit  $T_w = 400^\circ\text{C}$  Abwärme-Temperatur. Der Fluss verträgt eine Wärmeleistung von  $\dot{Q}_k = 1,0\text{ GW}$ . Welche maximale elektrische Leistung  $\dot{W}$  darf das Kraftwerk liefern? Um wieviel steigt diese Leistung, wenn man die Abwärme-Temperatur um 50 K erhöhen könnte?

#### 7.17 Klimaanlage

Ein Raum wird durch Wärmezufuhr ( $\dot{Q}_u$ ) aus der Umgebung der Temperatur  $T_w$  aufgeheizt. Eine Klimaanlage mit der elektrischen Leistung  $\dot{W}$  kühlt ihn stationär auf die Temperatur  $T_k$  und führt dabei die Wärmeleistung  $\dot{Q}_u = \dot{Q}_k$  ab. Diese Leistung ist nach Gl. (10.74) proportional zur Temperaturdifferenz:  $\dot{Q}_u = a(T_w - T_k)$  mit dem Wärmeübergangs-Koeffizienten  $a$  (Einheit  $\text{W/K}$ ).

a) Berechnen Sie  $T_k$  als Funktion von  $T_w$ ,  $\dot{W}$  und  $a$ .

b) Wie groß ist  $a$  für  $T_w = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 20^\circ\text{C}$  und  $\dot{W} = 2\text{ kW}$ ?

#### 7.18 Kühlschrank II

Eine 60-Watt-Glühbirne brennt in einem reversibel arbeitenden Kühlschrank, der mit  $\dot{W} = 150\text{ W}$  elektrischer Leistung betrieben wird. Auf welche minimale Temperatur kann das Innere des Kühlschranks bei einer Umgebungstemperatur von  $20^\circ\text{C}$  gebracht werden? Wie groß ist die dabei abzuführende Wärmeleistung?

7.19 Geothermischer Carnot-Prozess

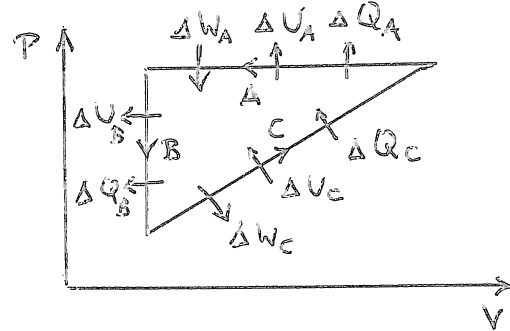
Eine große Masse heißen Gesteins bildet das warme Reservoir einer Wärme-Kraft-Maschine und kühlt sich dabei ab. Die Anfangstemperatur des Gesteins beträgt  $T_a$ . Wieviel elektrische Energie  $\sum \Delta W$  kann ihm bis zur Endtemperatur  $T_e$  entzogen werden, wenn die Maschine den idealen Carnot-Wirkungsgrad besitzt? Berechnen Sie den Zahlenwert von  $\sum \Delta W$  für:  $T_a = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_e = 100^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 20^\circ\text{C}$ , die Gesteinsmasse  $m = 10^6 \text{ t}$  und ihre spezifische Wärmekapazität von  $c = 1 \text{ J/(g K)}$ . Wie groß ist die von der Maschine aufgenommene und die abzuführende Wärmeleistung?

## Lösungen zu Kapitel 7

### 7.1 Kreisprozess mit idealem Gas I

Es gilt  $\Delta W = -\int P dV$ ,  $\Delta U = f\Delta(PV)/2$  und  $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$ .

	$\Delta W$	$\Delta U$	$\Delta Q$
A	+	-	-
B	0	-	-
C	-	+	+
⊙	+	0	-



$|\Delta W_A|$  ist größer als  $|\Delta W_C|$ , weil bei C der Druck im Mittel kleiner ist als bei A. Daher ist  $\Delta W_{\odot} > 0$ . Der Prozess arbeitet als Kältemaschine.

### 7.2 Kreisprozess mit zweiatomigem Gas

Es gilt  $\Delta W = -\int P dV$ ,  $\Delta U = 6PV/2$ ,  $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$ .

	$\Delta W$	$\Delta U$	$\Delta Q$
A	0	$3V_1(P_2 - P_1)$	$3V_1(T_2 - T_1)$
B	$-P_2(V_2 - V_1)$	$3P_2(V_2 - V_1)$	$4P_2(V_2 - V_1)$
C	0	$-3V_2(P_2 - P_1)$	$-3V_2(P_2 - P_1)$
D	$+P_1(V_2 - V_1)$	$-3P_1(V_2 - V_1)$	$-4P_1(V_2 - V_1)$
⊙	$-(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) < 0$	0	$(T_2 - T_1)(V_2 - V_1) > 0$

Nach Gl. (7.1) gilt  $\eta = -\Delta W_{ab} / \Delta Q_{zu}$ . Das ist nach obiger Tabelle

$$\eta = \frac{(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)}{3V_1(P_2 - P_1) + 4P_2(V_2 - V_1)}$$

Mit  $V_2 = 3V_1$  und  $P_2 = 2P_1$  ergibt sich dann

$$\eta = \frac{2P_1V_1}{3P_1V_1 + 16P_1V_1} = \frac{2}{19} = 0,105.$$

Der Prozess wandelt Wärme in Arbeit um ( $\Delta W_{\odot} < 0$ ). Er wirkt nicht als Wärmepumpe.

### 7.3 Fahrradpumpe

- a) Nach Gl. (7.37b) gilt  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ . Mit  $P_1 = 1 \text{ atm}$ ,  $P_2 = 6 \text{ atm}$ ,  $V_1 = 1 \text{ l}$ ,  $\gamma = 7/5$  und  $V_2 = \left( \frac{P_1}{P_2} V_1^\gamma \right)^{1/\gamma} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} V_1$

$$\text{folgt } V_2 = \left( \frac{1}{6} \right)^{5/7} \cdot 1 \text{ l} = (0,167)^{0,714} \text{ l} = 0,278 \text{ l}.$$

- b) Nach Gl. (7.37b) gilt  $P(V) = \text{const.} \cdot V^{-\gamma} = P_1 V_1^\gamma V^{-\gamma}$ .

Die geleistete Arbeit ist

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \\ &= P_1 V_1^\gamma \left[ \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}]. \end{aligned}$$

Einsetzen der Zahlen liefert

$$\Delta W = \frac{1000 \text{ atm} \cdot \text{l}^\gamma}{-0,40} [0,278^{-0,40} - 1^{-0,40}] \text{ l}^{1-\gamma} = 1,68 \text{ l} \cdot \text{atm} = 170 \text{ J}.$$

- c) Nach Gl. (7.39) gilt  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$  bzw.  $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}$ .

Mit  $T_1 = 293 \text{ K}$  und dem Ergebnis aus a) folgt

$$T_2 = 293 \left( \frac{1}{0,278} \right)^{0,40} \text{ K} = 489 \text{ K}.$$

### 7.4 Wirkungsgrad einer Wärme-Kraft-Maschine

- a) Nach Gl. (7.6) gilt

$$\eta = 1 - \frac{T_k}{T_w} = 1 - \frac{293}{873} \hat{=} 66,4 \text{ \%}.$$

- b) Der neue Wirkungsgrad ist

$$\eta' = 1 - \frac{293}{903} \hat{=} 67,6 \text{ \%}.$$

Man erhält bei gleicher Eingangswärme  $\eta'/\eta = 1,018$ mal soviel

Leistung, also 27,1 MW mehr. Das sind im Jahr (8765 h) bei pausenlosem Betrieb

$$E = \Delta W \cdot t = 2,71 \cdot 10^4 \text{ kWh} \cdot 8765 \text{ h} = 2,38 \cdot 10^8 \text{ kWh}.$$

Der Gewinn beträgt dann  $2,38 \cdot 10^8 \text{ kWh} \cdot 0,07 \text{ Euro/kWh} = 16,0 \text{ Mill. Euro}.$

### 7.5 Abwärme eines Kraftwerks

a) Nach Gl. (7.3) gilt für eine verlustlose Maschine

$$\eta = \frac{\dot{\Delta W}}{\dot{\Delta W} + \dot{\Delta Q}_K}, \quad \dot{\Delta Q}_K = \dot{\Delta W} \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right).$$

Mit  $\eta = 0,35$  und  $\dot{\Delta W} = -1,5 \text{ GW}$  ergibt sich

$$\dot{\Delta Q}_K = -1,5 \text{ GW} \left( \frac{1}{0,35} - 1 \right) = -2,79 \text{ GW}.$$

b) Mit dieser Wärmeleistung wird das Wasser geheizt, und zwar  $200 \text{ m}^3/\text{s}$ . Dabei wird in einer Sekunde eine Wärmeenergie von  $2,79 \cdot 10^9 \text{ J}$  übertragen mit einer Energiedichte von

$$e = \frac{E}{V} = \frac{2,79 \cdot 10^9 \text{ J}}{200 \text{ m}^3} = 1,40 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3.$$

Die spezifische Wärmekapazität beträgt bei NPT-Bedingungen  $C = 4,19 \cdot 10^6 \text{ J/(m}^3\text{K)}$ . Also steigt die Temperatur um

$$\Delta T = \frac{e}{C} = \frac{1,40 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3}{4,19 \cdot 10^6 \text{ J/(m}^3\text{K)}} = 3,34 \text{ K}.$$

c) Die Verdampfungswärme von Wasser beträgt bei  $15^\circ\text{C}$   $L = 2465 \text{ J/g}$ . Mit  $|\dot{\Delta Q}_K| = 2,79 \cdot 10^9 \text{ W}$  (s. Aufg. a)) können somit

$$\dot{M} = \frac{|\dot{\Delta Q}_K|}{L} = \frac{2,79 \cdot 10^9 \text{ J/s}}{2465 \text{ J/g}} = 1,13 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{s}} = 1,13 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

verdampft werden. Der Strom sinkt daher um  $1,13/200$  bzw.  $0,57\%$ . Das ist wahrscheinlich umweltschonender als die Erwärmung des Flusses um  $3,34 \text{ K}$ .

### 7.6 Nutzung der Meereswärme

Nach Gl. (7.6) gilt

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_K}{T_W} = 1 - \frac{279}{298} \hat{=} 6,38\%.$$

Die realen Arbeitstemperaturen betragen  $T'_K = 6 + 5 = 11^\circ\text{C}$  und  $T'_W = 22 - 5 = 20^\circ\text{C}$ . Dann ist der reale Wirkungsgrad nur

$$\eta' = 1 - \frac{284}{293} \hat{=} 3,07\%.$$

Bei der Arbeitstemperatur-Differenz von  $\Delta T = 9 \text{ K}$  und einer Wärmekapazität von  $4186 \text{ J/K}$  pro Liter wird jedem Liter Wasser eine Energie von  $9 \text{ K} \cdot 4186 \text{ J/K} = 37,67 \text{ kJ}$  entzogen. Bei einem Wirkungsgrad von  $3,07\%$  entspricht das einer elektrischen Energie von  $1,16 \text{ kJ}$  pro Liter. Um  $0,5 \text{ GW} = 0,5 \cdot 10^6 \text{ kJ/s}$  Leistung zu erzeugen, braucht man einen Durchsatz von  $0,5 \cdot 10^6 \text{ kJ/s} : 1,16 \text{ kJ/l} = 5,80 \cdot 10^5 \text{ l/s}$  bzw.  $580 \text{ m}^3/\text{s}$ !

### 7.7 Wärmepumpe

- a) Nach Gl. (7.13) gilt  $\varepsilon_{\text{WP}}^{\text{rev}} = (1 - T_k/T_w)^{-1}$ . Mit  $T_w = 25^\circ \text{C}$  und  $T_k = 10^\circ \text{C}$  ergibt sich

$$\varepsilon_{\text{WP}}^{\text{rev}} = \left(1 - \frac{283}{298}\right)^{-1} = 19,9.$$

Dies gilt für eine ideale, das heißt verlustlose, und reversible Maschine. In der Praxis werden oft nur etwa  $20\%$  davon erreicht:

$\varepsilon_{\text{eff}} \approx 4$ . Somit erhält man wegen  $\varepsilon_{\text{WP}} = -\Delta Q_w / \Delta W$  (Gl. (7.7) für jedes Joule elektrischer Energie ( $\Delta W$ ) vier Joule Heizleistung ( $+\Delta Q_w$ ).

Berücksichtigt man den Wirkungsgrad  $\eta = 0,35$  der Stromerzeugung, so ist der Gesamtwirkungsgrad nur  $\varepsilon \eta = 4 \cdot 0,35 = 1,4$ . Für jedes zur Stromerzeugung aufgewandte Joule erhalten wir nur  $1,4$  Joule Heizleistung. Das ist immer noch besser als mit dem Wirkungsgrad der Stromerzeugung allein, nämlich  $0,35 \text{ J}$  Heizleistung für  $1 \text{ J}$  aufgewandte Energie.

- b) Der Energieverlust pro Zeit sei  $\dot{\Delta Q}_w = a(T_w - T_k)$  mit einem Wärmeübergangs-Koeffizienten  $a$  der Dimension  $\text{J}/(\text{s K})$ . Im stationären Zustand ist dies gleich der Leistung  $\dot{\Delta Q}_w$  der Wärmepumpe. Nach Gl. (7.7) und (7.13) gilt hierfür

$$\varepsilon_{\text{WP}}^{\text{rev}} = \frac{-\dot{\Delta Q}_w}{\dot{\Delta W}} = \frac{T_w}{T_w - T_k}.$$

Mit  $\dot{\Delta Q}_w = a(T_w - T_k)$  folgt daraus

$$a(T_w - T_k) = \frac{T_w \dot{\Delta W}}{T_w - T_k} \quad \text{und} \quad T_w \dot{\Delta W} = a(T_w - T_k)^2.$$

Dies ist eine quadratische Gleichung für  $T_w$ . Mit der Substitution

$t = T_w - T_k$  ergibt sich  $\dot{\Delta W}(t + T_k) = at^2$ ,

$$t^2 - t \dot{\Delta W}/a - T_k \dot{\Delta W}/a = 0,$$



$$t = \frac{\dot{\Delta W}}{2a} \pm \sqrt{\left(\frac{\dot{\Delta W}}{2a}\right)^2 + T_K \frac{\dot{\Delta W}}{a}},$$

$$T_W = T_K + \frac{\dot{\Delta W}}{2a} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4aT_K/\dot{\Delta W}}\right).$$

Man sieht dieser Gleichung an, dass  $(T_W - T_K)$  wie erwartet mit  $\dot{\Delta W}$  zu- und mit  $a$  abnimmt. Das obere Vorzeichen der Wurzel liefert einen Heiz- das untere einen Kühleffekt.

### 7.8 Stirling-Prozess ohne Regenerator

Der Wirkungsgrad wird anstelle von Gl. (7.23) nun mit (7.22) zu

$$\eta_{St} = \frac{-\dot{\Delta W}_{ab}}{\dot{\Delta Q}_{zu}} = \frac{Nk(T_W - T_K) \ln(V_{34}/V_{12})}{NkT_W \ln(V_{34}/V_{12}) + Nkf(T_W - T_K)/2}.$$

Um das mit dem Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_c$  zu vergleichen, formen wir es etwas um:

$$\eta_{St} = \frac{(T_W - T_K) \ln r}{T_W \ln r + f(T_W - T_K)/2}$$

mit dem Kompressionsverhältnis  $r = V_{34}/V_{12}$ . Der Kehrwert von  $\eta_{St}$  ist

$$\frac{1}{\eta_{St}} = \frac{T_W}{T_W - T_K} + \frac{f}{2 \ln r} = \frac{1}{\eta_c} + \frac{f}{2 \ln r}.$$

Da  $1/\eta_{St}$  größer ist als  $1/\eta_c$  folgt  $\eta_{St} < \eta_c$  bzw.  $\eta_{St}/\eta_c < 1$ .

### 7.9 Dampfmaschine

Auf den Isobaren  $\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{5}$  und  $\textcircled{6} \rightarrow \textcircled{1}$  in der Abbildung 7.19b ist  $\Delta Q$  gleich der Enthalpiedifferenz zwischen End- und Anfangspunkt derselben. Es gilt mit  $H = U + PV$ :  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V + V \Delta P = \Delta Q + V \Delta P$  und mit  $P = \text{const.}$   $\Delta H = \Delta Q$ . Damit wird  $\Delta Q_{ges} = \Delta Q_{25} - \Delta Q_{61} = (H_5 - H_2) - (H_6 - H_1)$ .  $H_1$  und

$H_2$  sind annähernd gleichgroß ( $H_2 - H_1 \approx 30 \text{ kJ/kg}$ ), weil die Pumpe auf dem Weg  $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}$  im Vergleich zu den Isobaren nur wenig Energie an das Gas überträgt. Daher gilt annähernd  $\Delta Q_{ges} \approx H_5 - H_6$  und, weil  $\Delta U_{ges} = 0$  ist, für die (technische) Arbeitsleistung  $\Delta W'_{ges} = \Delta W'_{56} - \Delta W'_{12} = H_5 - H_6$ . Mit den in der Aufgabe genannten Zahlen erhält man

$$\Delta W'_{ges} = (3500 - 1800) \text{ kJ/kg} = 1700 \text{ kJ/kg}.$$

Der für die Leistung von 1 GW erforderliche Dampfstrom  $j = L / \Delta W'_{\text{ges}}$  beträgt demnach bei einer idealen Maschine

$$\dot{j} = \frac{10^9 \text{ J/s}}{1,7 \cdot 10^6 \text{ J/kg}} = 588 \text{ kg/s.}$$

### 7.10 Kühltank I

Nach Gl. (7.8) und (7.14) gilt für den Leistungsfaktor eines reversibel arbeitenden Kühltanks

$$\varepsilon_{\text{KS}} = \frac{\Delta Q_{\text{K}}}{\Delta W} = \frac{T_{\text{K}}}{T_{\text{W}} - T_{\text{K}}}.$$

Bei Wärmestau gilt demnach

$$\varepsilon_{\text{KS}}^* = \frac{\Delta Q_{\text{K}}}{\Delta W^*} = \frac{T_{\text{K}}}{T_{\text{W}}^* - T_{\text{K}}}.$$

Die Steigerung von  $\Delta W$  auf  $\Delta W^*$  ergibt sich zu

$$\frac{\Delta W^*}{\Delta W} = \frac{T_{\text{W}}^* - T_{\text{K}}}{T_{\text{W}} - T_{\text{K}}} = \frac{33}{28} = 1,18.$$

Die Zunahme beträgt also 54%!

### 7.11 Kreisprozess mit idealem Gas II

Teilstück A:  $T$  ist eine lineare Funktion von  $S$ , nämlich

$$T(S) = - \frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} S + \frac{T_2 S_2 - T_1 S_1}{S_2 - S_1}.$$

Damit erhält man für die längs A zugeführte Wärmeenergie

$$\begin{aligned} \Delta Q_A &= \int_A T(S) dS = - \frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} \cdot \frac{S_2^2 - S_1^2}{2} + \frac{T_2 S_2 - T_1 S_1}{S_2 - S_1} (S_2 - S_1) = \\ &= \frac{1}{2} (T_2 + T_1) (S_2 - S_1) > 0. \end{aligned}$$

Nach dem ersten Hauptsatz folgt für die Arbeit

$$\begin{aligned} \Delta W_A &= \Delta U_A - \Delta Q_A = U(T_1) - U(T_2) - \Delta Q_A = \\ &= \frac{f}{2} Nk (T_1 - T_2) - \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_2 - S_1). \end{aligned}$$

Teilstück B: Längs des Weges B ist  $T = \text{const.} = T_1$ , also  $\Delta U_B = 0$  wegen  $\Delta U = fNk \Delta T/2$ . Dann ist  $\Delta W_B = -\Delta Q_B = T_1 (S_2 - S_1) > 0$ .

Teilstück C: Längs C ist  $S = \text{const.} = S_1$ , also  $\Delta Q_C = 0$  (adiabatisch).  
Daher ist  $\Delta W_C = \Delta U_C = U(T_2) - U(T_1) = fNk(T_2 - T_1)/2$ . Die Summe  $\Delta W_{\text{ges}} = \Delta W_A + \Delta W_B + \Delta W_C$  ist gleich  $\Delta U_{\text{ges}} - \Delta Q_{\text{ges}}$ :

$$\begin{aligned}\Delta W_{\text{ges}} &= U(T_1) - U(T_2) - \Delta Q_A - \Delta Q_B + U(T_2) - U(T_1) = \\ &= -\frac{1}{2}(T_1 + T_2)(S_2 - S_1) + T_1(S_2 - S_1) = -\frac{1}{2}(S_2 - S_1)(T_2 - T_1).\end{aligned}$$

$\Delta Q_{\text{ges}}$  ist wegen  $\Delta U_{\text{ges}} = 0$  (Kreisprozess) gleich  $-\Delta W_{\text{ges}}$ . Dies ist gleich der im T-S-Diagramm eingeschlossenen Fläche. Der Wirkungsgrad einer solchen Wärme-Kraft-Maschine ist

$$\eta = \frac{-\Delta W_{\text{ges}}}{\Delta Q_A} = \frac{(S_2 - S_1)(T_2 - T_1)}{(S_2 - S_1)(T_2 + T_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1} < 1.$$

Eine Umformung ergibt  $\eta = \frac{1 - T_1/T_2}{1 + T_1/T_2} = \frac{1}{1 + T_1/T_2} \eta_{\text{Carnot}}, \eta < \eta_{\text{Carnot}}$ .

## 7.12 Gasexpansion I

- a) Aus der Isotherme gilt  $P_i V_i = P_0 V_0$ , und auf der Adiabate  $P_a V_a^\gamma = P_0 V_0^\gamma$  (Gl. (7.37b)). Man setze  $P_i = P_a$  um den Schnittpunkt  $(\hat{P}, \hat{V})$  zu erhalten:

$$\left[ \frac{P_0 V_0}{\tilde{V}} \right]_{\text{iso}} = \left[ P_0 \left( \frac{V_0}{\tilde{V}} \right)^\gamma \right]_{\text{adi}}, \quad \frac{V_0}{\tilde{V}} = \left( \frac{V_0}{\tilde{V}} \right)^\gamma.$$

Das ist nur für  $\gamma = 1$  richtig bzw. für  $C_P = C_V$ .  $C_P$  ist aber immer größer als  $C_V$ , daher gibt es keinen zweiten Schnittpunkt.

- b) Die Ableitungen lauten

$$\frac{\partial P_i}{\partial V_i} = -\frac{P_0 V_0}{V_i^2}, \quad \frac{\partial P_a}{\partial V_a} = -\frac{\gamma P_0 V_0^\gamma}{V_a^{\gamma+1}}.$$

Gleichsetzen der beiden liefert für den Wert  $V_i = V_a = \hat{V}$ , bei dem die Steigungen gleich sind:

$$\frac{P_0 V_0}{\hat{V}^2} = \frac{\gamma P_0 V_0^\gamma}{\hat{V}^{\gamma+1}}, \quad \hat{V} = \gamma^{\frac{1}{\gamma-1}} V_0.$$

Das ist für  $\gamma > 1$  immer größer als  $V_0$ , zum Beispiel  $\hat{V} = 2,15 V_0$  für  $\gamma = 1,67$ . Außerdem ist auf der Adiabate

$$\hat{P} = P_0 \left( \frac{V_0}{\hat{V}} \right)^\gamma = P_0 \left( \frac{V_0}{\gamma^{\frac{1}{\gamma-1}} V_0} \right)^\gamma = P_0 \left( \gamma^{\frac{1}{1-\gamma}} \right)^\gamma = P_0 \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}},$$

und für  $\gamma = 1,67$  ist  $\hat{P} = 0,28 P_0$ .

Zur Probe:

$$\hat{P} \hat{V}^\gamma = P_0 \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \cdot \gamma^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} V_0^\gamma = P_0 V_0^\gamma.$$

Schließlich ist auf der Isotherme für  $\gamma = 1,67$   $\hat{P}_i = P_0 V_0 / \hat{V} = P_0 \gamma^{\frac{1}{\gamma-1}} = 1,49 P_0$ .

### 7.13 Gasexpansion II

a) Beim isothermen Prozess ist  $\Delta U = 0$  und  $\Delta Q = -\Delta W$ . Es gilt also

$$\Delta W = -\int_{V_0}^{10V_0} P(V) dV = -\int_{V_0}^{10V_0} NkT_0 \frac{dV}{V} = -NkT_0 (\ln 10V_0 - \ln V_0) = -NkT_0 \ln 10,$$

$$\Delta Q = + NkT_0 \ln 10,$$

$$T^* = T_0.$$

b) Beim isobaren Prozess ist  $P = P_0$  und

$$\Delta U = -P_0 \int_{V_0}^{10V_0} dV = -P_0 \cdot 9V_0 = -9 NkT_0.$$

$\Delta Q$  ist gleich  $\Delta U - \Delta W$  und  $\Delta U = 3Nk\Delta T/2 = 3Nk(T^* - T_0)/2$ .  $T^*$  erhält man aus  $P_0 V_0 = NkT_0$  und  $P_0 \cdot 10V_0 = NkT^*$  zu  $T^* = 10T_0$ . Damit wird

$$\Delta U = \frac{3}{2} Nk \cdot 9T_0 = 13,5 NkT_0$$

und

$$\Delta Q = 13,5 NkT_0 + 9 NkT_0 = 22,5 NkT_0.$$

c) Beim adiabatischen Prozess ist  $\Delta Q = 0$  und  $PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$  (Gl. (7.37b)).

Damit wird

$$\Delta U = -\int_{V_0}^{10V_0} P(V) dV = -P_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{10V_0} V^{-\gamma} dV =$$

$$= -P_0 V_0^\gamma \left[ \frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_0}^{10V_0} = -\frac{NkT_0}{1-\gamma} [10^{1-\gamma} - 1].$$

Mit  $\gamma = 5/3$  (eiatomiges ideales Gas) wird

$$\Delta U = \frac{3}{2} NkT_0 (0,215 - 1) = -1,18 NkT_0.$$

Die Endtemperatur  $T^*$  erhält man aus  $T^* V^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$  (Gl. (7.39)) zu

$$T^* = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} = T_0 \left( \frac{1}{10} \right)^{2/3} = 0,215 T_0.$$

Man vergleiche diese Lösungen mit Tabelle 7.1.

### 7.14 Carnot-Prozess

a) Ist der Kreisprozess reversibel, so gilt  $\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_w + \Delta S_k = 0$  (s. Abb. 7.12b)). Nach Gl. (5.8) gilt dann

$$S_w = \int_{T_w^v}^{T^*} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T^*}{T_w^v},$$

$$S_k = \int_{T_k^v}^{T^*} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T^*}{T_k^v}.$$

Damit wird

$$\frac{\Delta S_{ges}}{C} = \ln \frac{T^*}{T_W} + \ln \frac{T^*}{T_K} = \ln \frac{T^{*2}}{T_W T_K} = 0$$

und demnach

$$\frac{T^{*2}}{T_W T_K} = 1, \quad T^* = \sqrt{T_W T_K}$$

b) Die gesamten Wärmeumsätze sind mit  $\Delta Q = C \Delta T$ :

$$\Delta Q_{W,ges} = C(T_W - T^*), \quad \Delta Q_{K,ges} = C(T^* - T_K)$$

Daraus folgt für die gesamte Arbeit

$$\begin{aligned} \Delta W_{ges} &= \Delta Q_{W,ges} - \Delta Q_{K,ges} = C(T_W + T_K - 2T^*) = \\ &= 2C \left( \frac{T_W + T_K}{2} - \sqrt{T_W T_K} \right) \end{aligned}$$

Hier wurde  $T^*$  aus Aufgabe a) verwendet.

#### 7.15 Perpetuum mobile

Es soll gelten  $|\Delta W|/|\Delta Q_K| = 3:1$ . Damit wird  $|\Delta Q_W| = |\Delta W| + |\Delta Q_K| = 4 J$ . Der Wirkungsgrad dieser Maschine ist dann

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q_W|} = \frac{3}{4} = 0,750.$$

Der maximal mögliche Carnot-Wirkungsgrad beträgt dagegen

$$\eta_C = 1 - \frac{T_K}{T_W} = 1 - \frac{293}{773} = 0,621.$$

Die Maschine des Erfinders kann daher nicht funktionieren.

#### 7.16 Abwärme eines Kraftwerks

Wir berechnen zunächst den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leistung  $\dot{\Delta W}$  und der abgeführten Wärmeleistung  $\dot{\Delta Q}_K$ . Es gilt nach Gl. (7.1)  $\eta = |\dot{\Delta W}|/|\dot{\Delta Q}_W|$ . Daraus erhält man

$$|\dot{\Delta W}| = \eta |\dot{\Delta Q}_W| = \eta (|\dot{\Delta W}| + |\dot{\Delta Q}_K|), \quad |\dot{\Delta W}| = \frac{\eta}{1 - \eta} |\dot{\Delta Q}_K|$$

Mit Gl. (7.6),  $\eta_{\max} = 1 - T_K/T_W$  ergibt sich dann

$$|\dot{\Delta W}| = \frac{T_W - T_K}{T_K} |\dot{\Delta Q}_K|$$

Einsetzen der Zahlen liefert

$$T_W = 400^\circ\text{C}: |\dot{\Delta W}| = \frac{673 - 288}{288} \cdot 10^9 \text{ W} = 1337 \text{ MW},$$

$$T_W = 450^\circ\text{C}: |\dot{\Delta W}| = \frac{723 - 288}{288} \cdot 10^9 \text{ W} = 1510 \text{ MW.}$$

Bei einer Erhöhung von  $T_W$  um 7,4% ergibt sich eine Leistungssteigerung von 13%.

### 7.17 Klimaanlage

- a) Nach Gl. (7.8) ist der Leistungsfaktor  $\varepsilon_{KA} = |\dot{\Delta Q}_k| / |\dot{\Delta W}|$ . Bei reversibler Prozessführung ist  $\varepsilon_{KA}$  nach Gl. (7.14) gleich  $T_k / (T_W - T_k)$ , also

$$|\dot{\Delta W}| = |\dot{\Delta Q}_k| \frac{T_W - T_k}{T_k}.$$

Mit  $|\dot{\Delta Q}_k| = |\dot{\Delta Q}_u|$  im stationären Betrieb wird

$$|\dot{\Delta W}| = \frac{a}{T_k} (T_W - T_k)^2. \quad (*)$$

Die daraus folgende quadratische Gleichung für  $T_k$  lautet

$$T_k^2 - T_k(2T_W + \frac{|\dot{\Delta W}|}{a}) + T_W^2 = 0$$

mit der Lösung für  $T_W > T_k$ :

$$T_k = (T_W + \frac{|\dot{\Delta W}|}{2a}) - \sqrt{(T_W + \frac{|\dot{\Delta W}|}{2a})^2 - T_W^2}.$$

- b) Aus der Gleichung (\*) erhält man

$$a = \frac{|\dot{\Delta W}| T_k}{(T_W - T_k)^2} = \frac{27 \text{ kW} \cdot 293 \text{ K}}{(312 - 293)^2 \text{ K}^2} = 1,47 \text{ kW/K.}$$

### 7.18 Kühlschrank II

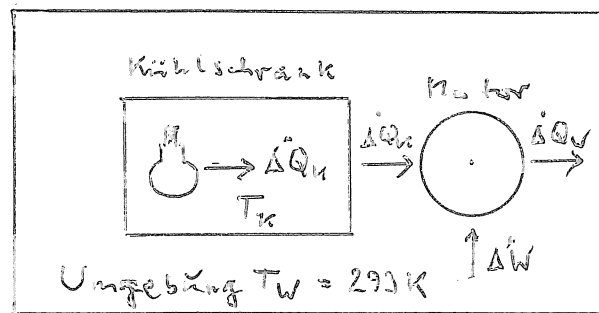
Nach Gl. (7.8) und (7.14) gilt

$$\varepsilon_{KS} = \frac{|\dot{\Delta Q}_k|}{|\dot{\Delta W}|} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{KS}^{\text{rev}} = \frac{T_k}{T_W - T_k}.$$

Daraus ergibt sich

$$T_k = \frac{\varepsilon_{KS}^{\text{rev}}}{1 + \varepsilon_{KS}^{\text{rev}}} T_W.$$

Mit den angegebenen Zahlen folgt dann  $\varepsilon_{KS}^{\text{rev}} = 60/150 = 0,4$  und daraus  $T_k = (0,4 T_W / 1,4) \text{ K} = 83,7 \text{ K}$ . Die abzuführende Wärmeleistung ist  $|\dot{\Delta Q}_W| = |\dot{\Delta Q}_k| + |\dot{\Delta W}| = (60 + 150) \text{ W} = 210 \text{ W}$ .



### 7.19 Geothermischer Carnot-Prozess

Die pro Temperaturintervall dem Gestein bei  $T_w(t)$  entzogene Wärmeenergie ist  $\Delta Q_w = mc \Delta T_w$ . Nach Gl. (7.1) und (7.6) ist der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{|\Delta Q_w|} \quad \text{und} \quad \eta_{\text{max}}^{\text{rev}} = 1 - \frac{T_k}{T_w}.$$

Daraus folgt

$$|\Delta W| = \left(1 - \frac{T_k}{T_w}\right) |\Delta Q_w| = \left(1 - \frac{T_k}{T_w}\right) mc \Delta T_w.$$

Dies müssen wir über  $T_w$  von  $T_a$  bis  $T_e$  integrieren um die insgesamt gewinnbare Energie  $\sum \Delta W$  zu erhalten:

$$\begin{aligned} \sum \Delta W &= mc \int_{T_a}^{T_e} \left(1 - \frac{T_k}{T_w}\right) dT_w = mc \left[ T_w - T_k \ln T_w \right]_{T_a}^{T_e} = \\ &= mc \left[ T_e - T_a - T_k \ln \frac{T_e}{T_a} \right]. \end{aligned}$$

Einsetzen der Zahlen liefert

$$\begin{aligned} \sum \Delta W &\approx 10^9 \text{ kg} \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)} \left[ 373 - 773 - 293 \ln \frac{373}{773} \right] \text{ K} = \\ &\approx -1,87 \cdot 10^{14} \text{ J} \approx -5,20 \cdot 10^7 \text{ kWh}. \end{aligned}$$

Die abzuführende Wärmeleistung folgt aus  $\Delta Q_k = \Delta Q_w - \Delta W = \Delta Q_w (1 - \eta) = mc(1 - \eta) \Delta T_w$ :

$$\sum \Delta Q_k = mc \int_{T_a}^{T_e} \frac{T_k}{T_w} dT_w = mc T_k \ln \frac{T_e}{T_a}.$$

In Zahlen:

$$\sum \Delta Q_k = 10^9 \text{ kg} \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 293 \text{ K} \cdot \ln \frac{373}{773} = -2,14 \cdot 10^{14} \text{ J}.$$

Für  $\sum \Delta Q_w$  gilt  $-(\sum \Delta W + \sum \Delta Q_k) = 4,01 \cdot 10^{14} \text{ J}$ .

## Aufgaben zu Kapitel 8

=====

### 8.1 Gravitation und Virialsatz

- a) Zwei Teilchen gleicher Masse kreisen um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Zeigen Sie, dass das Negative ihrer potenziellen Gesamtenergie gleich dem Doppelten ihrer kinetischen Energie ist (s. Gl. (8.27)).
- b) Zeigen Sie rechnerisch, dass in einem solchen System bei einer Zunahme der Gesamtenergie die kinetische Energie abnimmt und die potenzielle zunimmt (s. Abb. 8.24). Was bedeutet das für das in a) skizzierte System?

### 8.2 Gravitations-Selbstenergie

Berechnen Sie die gravitative Selbstenergie einer homogen mit Masse erfüllten Kugel (Gl. (8.28)).

### 8.3 Geothermie

Die Temperatur im Erdboden nimmt mit der Tiefe im Mittel um 20 K pro km zu. Berechnen Sie daraus die Wärmeleistung der gesamten Festlandsfläche. Die Wärmeleitfähigkeit der Erdkruste beträgt im Durchschnitt  $\lambda = 2,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ .

### 8.4 Photonendiffusion

Berechnen Sie die freie Weglänge eines Photons im Inneren der Sonne aus seiner Diffusionszeit  $\tau = 2 \cdot 10^5 \text{ a}$  von ihrem Mittelpunkt bis zur Oberfläche. Dabei werden die Photonen als ideales Gas betrachtet und die Sonne als Stern mit homogener Dichte und Temperatur. Benutzen Sie für den Diffusionsweg die Gleichung (10.36),  $\langle z \rangle = 2 \sqrt{D \tau}$ , mit  $D = \langle v \rangle \ell / 3$  (Gl. (10.26)).

### 8.5 Strahlungstemperatur in der Atmosphäre

Berechnen Sie den mittleren Temperaturunterschied  $\Delta T$  zwischen Winter und Sommer in Mitteleuropa, wie er durch Sonneneinstrahlung auf die Tropopause zustande käme. Die Neigung der Erdachse gegen die Erdbahnnormale beträgt  $23,5^\circ$ . Begründen Sie, warum  $\Delta T$  auf diese Weise größer herauskommt, als die Temperaturunterschiede in der Troposphäre.



### 8.6 Strahlungsentropie

Den Druck in einem elektromagnetischen Strahlungsfeld kann man berechnen, indem man die Photonen als ideales Gas behandelt. Dessen Druck ist nach Gl. (1.11)  $P = (1/3)(N/V)m\langle v^2 \rangle$ . Setzt man hier  $m\langle v^2 \rangle$  gleich  $mc^2$  mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Energie eines Photons  $\varepsilon = h\nu = mc^2$ , so folgt

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} h\nu = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u$$

mit der Energiedichte  $u = U/V$ . Berechnen Sie mit diesem Druck die Entropie der Strahlung als Funktion ihrer inneren Energie unter Zuhilfenahme des ersten Hauptsatzes.

### 8.7 Das Energieproblem

a) Berechnen Sie die Entwicklung der Bevölkerungszahl auf der Erde bis zum Jahr 2050, ausgehend von  $N = 6 \cdot 10^9$  Menschen im Jahr 2000 unter den folgenden Annahmen:

1. Konstantes Wachstum um  $\Delta = 1,5$  Prozent pro Jahr;
2. Reduzierung des Wachstums um 0,1 Prozentpunkte alle 10 Jahre;
3. ebenso um 0,2 Prozentpunkte.

Zeichnen Sie die Kurven  $N(t)$ .

b) Berechnen Sie den voraussichtlichen gesamten sekundären Leistungsbedarf (s. Abb. 8.1) für 2050 gemäß der Alternative mit  $\Delta = 1\%$  aus Aufgabe a) und unter folgenden Annahmen:

1. Status quo: in Industrieländern 5,5 kW/Person, in Entwicklungsländern 0,5 kW/Person.
2. Sozialpolitisch notwendige Umverteilung: in Industrieländern 4 kW/Person, in Entwicklungsländern 2 kW/Person.

Dabei sei zugrunde gelegt, dass 2050 25% der Menschen in Industrieländern leben werden und 75% in Entwicklungsländern (heute: 20%/80%).

c) Skizzieren Sie qualitativ den zeitlichen Verlauf der verfügbaren Vorräte an fossilen Brennstoffen Gas, Kohle und Öl für den Zeitraum 2000 - 2050. Verwenden Sie dafür die qualitativen, aber größenordnungsmäßig richtigen Darstellungen in den Abbildungen 8.3 und 8.6 - 8.8. Stellen Sie den so berechneten maximal möglichen Anteil fossiler Brennstoffe an der Energieversorgung dem in Aufgabe b) berechneten Bedarf in der Zeichnung gegenüber.

## Lösungen zu Kapitel 8

### 8.1 Gravitation und Virialsatz

- a) Die potenzielle Energie beider Teilchen ist  $E_p = -\frac{G m^2}{2r}$ .  
Ihre kinetische Energie beträgt  $2 \left(\frac{m}{2}\right) v^2 = m v^2$ . Newtons zweites Gesetz,  $F = ma$ , lautet für jeweils eines der Teilchen

$$F = \frac{G m^2}{(2r)^2} = m \frac{v^2}{r} = m a.$$

Multipliziert man beide Seiten mit  $2r$ , so folgt

$$\frac{G m^2}{2r} = 2 m v^2.$$

Links steht  $-E_p$  und rechts  $2E_k$ .

- b) Die Gesamtenergie eines Systems wie in a) lautet

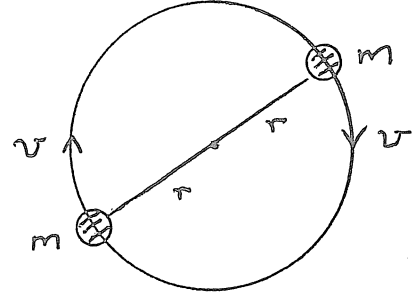
$$E_{ges} = E_p + E_k = -2E_k + E_k = -E_k \quad \text{bzw.} \quad E_{ges} = +\frac{1}{2} E_p.$$

Bei einer Zunahme  $\Delta E$  von  $E_{ges}$  wird

$$E'_k = -E_k + \Delta E > -E_k, \quad \text{das heißt} \quad E'_k < E_k.$$

Die potenzielle Energie ist dann  $E'_p = \frac{1}{2} E_p + \Delta E > E_p$ .

Das bedeutet eine Vergrößerung des Abstands der beiden Massen und eine Verkleinerung ihrer Geschwindigkeit.



### 8.2 Gravitations-Selbstenergie

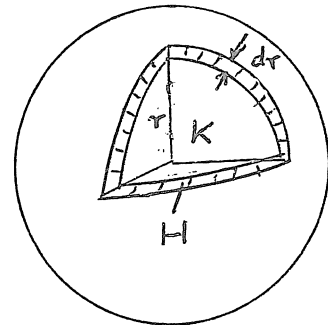
Man denkt sich eine Kugel vom Radius  $R$  und der Dichte  $\rho$  zusammengesetzt aus einem Kern  $K$  vom Radius  $r$  und einer darum gelegten dünnen Hülle  $H$  der Dicke  $dr$ . Die Gravitationsenergie dieser beiden Objekte ist

$$dE_{KH} = -\frac{G m_K m_H}{r} = -\frac{G}{r} \left( \frac{4\pi}{3} r^3 \rho \right) (4\pi r^2 \rho dr) = -\frac{G}{3} (4\pi \rho)^2 r^4 dr.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Gravitationskraft des Kerns durch einen Massenpunkt ( $m_K$ ) im Zentrum ersetzt werden kann, was sich beweisen lässt.

Die Größe  $dE_{KH}$  muss von 0 bis  $R$  über  $r$  integriert werden:

$$\begin{aligned} E_p &= \int_0^R dE_{KH} = -\frac{G}{3} (4\pi \rho)^2 \int_0^R r^4 dr = -\frac{G}{3} (4\pi \rho)^2 \frac{R^5}{5} = \\ &= -\frac{3}{5} \frac{G}{R} \left( \frac{4\pi}{3} \rho R^3 \right)^2 = -\frac{3}{5} G \frac{M^2}{R}. \end{aligned}$$



### 8.3 Geothermie

Die Erdoberfläche beträgt  $A = 4\pi R^2 \approx 4\pi (6,4 \cdot 10^6)^2 \text{ m}^2 = 5,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$ .  
Ihr Festlandsanteil ist 28% davon, nämlich  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$ . Die Wärmeleistung ist nach Gl. (10.2)

$$\dot{Q} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Einsetzen der Zahlen ergibt die gesamte Wärmeleistung auf dem Festland:

$$\dot{Q} = 2,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)} \cdot 1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^2 \cdot \frac{20 \text{ K}}{1000 \text{ m}} = 7,5 \cdot 10^{12} \text{ W} = 7,5 \text{ TW}.$$

Die zivilisatorische Weltproduktion von Heizungs- und Prozesswärme betrug im Jahr 2000 rund 5 TW (s. Abb. 8.1). Um sie zu decken, müsste man fast die gesamte geothermische Wärmeleistung verwenden.

### 8.4 Photonendiffusion

Nach Gl. (10.36) ist der in der Zeit  $t$  zurückgelegte Weg eines Photons

$$z(t) = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}}.$$

Mit  $D = \langle v \rangle \ell / 3$  aus Gl. (10.26) erhält man dann

$$z(t) = \frac{2}{\sqrt{3\pi}} (\langle v \rangle \ell t)^{1/2}.$$

Umgeformt ergibt sich

$$\ell = \frac{3\pi}{4} \frac{z^2}{\langle v \rangle t}.$$

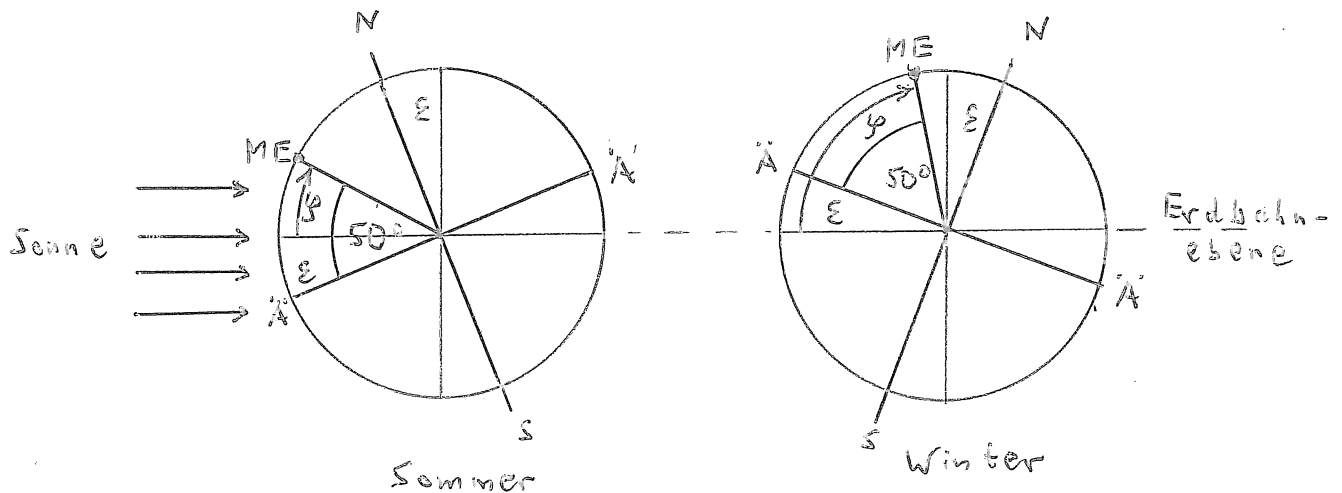
Hier setzen wir für  $z$  den Sonnenradius  $R_{\odot} = 7 \cdot 10^8 \text{ m}$  und für  $\langle v \rangle$  die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ein. Dann ergibt sich

$$\ell = \frac{3\pi (7 \cdot 10^8 \text{ m})^2}{4 (3 \cdot 10^8 \text{ m/s}) \cdot 2 \cdot 10^5 \text{ s} \cdot 3,2 \cdot 10^7 \text{ s/a}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}.$$

Dies ist natürlich ein stark gemittelter Wert, weil die Dichte der Sonne nach Abb. 8.19 von außen nach innen erheblich zunimmt. Man darf dann nicht mehr mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten für ein verdünntes Gas rechnen.

### 8.5 Strahlungstemperatur in der Atmosphäre

Die geographische Breite von Mitteleuropa (ME) beträgt  $50^\circ$ . Den Einstrahlungswinkel entnimmt man folgender Skizze (Ä Äquator) mit der Neigung  $\varepsilon = 23,5^\circ$ .



Im Sommer beträgt der Winkel  $\varphi$  zwischen Einstrahlungsrichtung und Oberflächenennormale  $50^\circ - 23,5^\circ = 26,5^\circ$ , im Winter  $50^\circ + 23,5^\circ = 73,5^\circ$ . Die Einstrahlungsleistung  $L$  pro  $m^2$  Erdoberfläche ist proportional zu  $\cos \varphi$ . Die zugehörige Temperatur ist nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (8.4) proportional zu  $T^4$ . Damit ergibt sich das Temperaturverhältnis  $T_W/T_S$  zu

$$\left(\frac{T_W}{T_S}\right)^4 = \frac{L_W}{L_S} = \frac{\cos \varphi_W}{\cos \varphi_S}$$

In Zahlen erhält man

$$\frac{T_W}{T_S} = \left(\frac{\cos 73,5^\circ}{\cos 26,5^\circ}\right)^{1/4} = \left(\frac{0,284}{0,895}\right)^{1/4} = 0,751$$

Der Unterschied  $\Delta T = T_S - T_W$  folgt daraus mit  $T_S \approx 300 \text{ K}$  zu

$$T_S - T_W = \left(1 - \frac{T_W}{T_S}\right) T_S \quad \text{bzw.} \quad \Delta T = (1 - 0,751) 300 \text{ K} = 74,7 \text{ K}$$

Durch Ausgleichsvorgänge in der Troposphäre wird dieser Temperaturunterschied dort erheblich reduziert.

## 8.6 Strahlungsentropie

Der erste Hauptsatz lautet

$$T dS = dU + P dV \quad \text{mit} \quad U(T) = u(T) V$$

Mit  $P = u/3$  folgt

$$dS = \frac{d(uV)}{T} + \frac{u}{3T} dV = \frac{u}{T} dV + \frac{V}{T} du + \frac{u}{3T} dV = \frac{4u}{3T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT$$

Für ein Strahlungsfeld konstanter Temperatur ist  $dT=0$ ; der zweite Term verschwindet. Den dann folgenden Ausdruck  $(\partial S/\partial V)_T = 4u/3T$

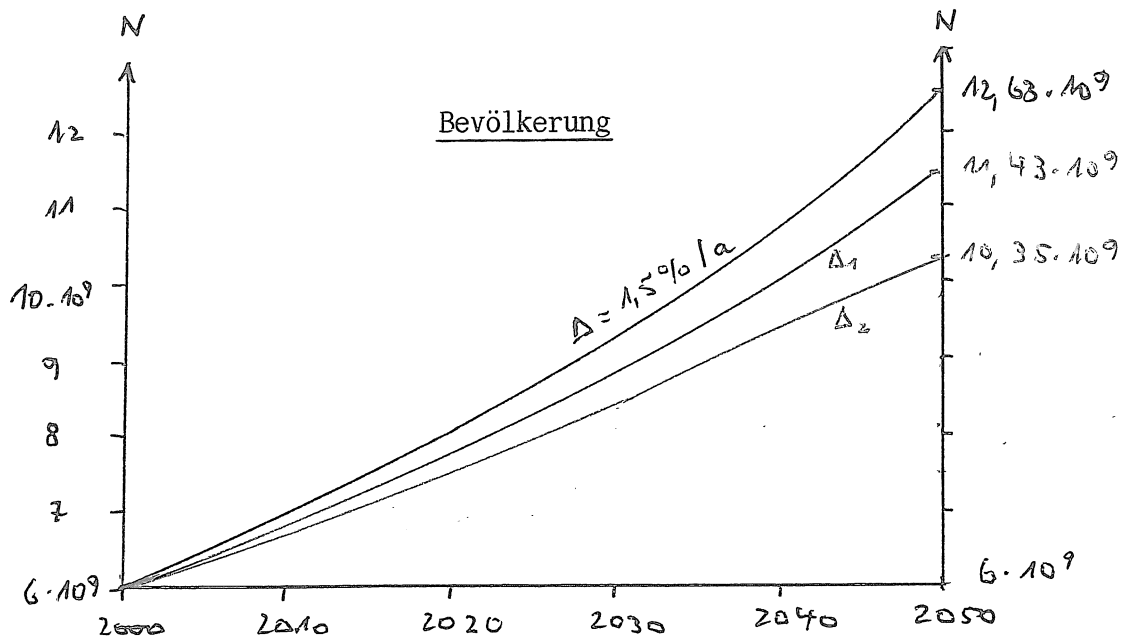
kann man direkt integrieren:

$$S(V, T) = \frac{4}{3} \frac{u}{T} V + \text{const.} = \frac{4}{3} \frac{U}{T} + \text{const.}$$

Die Integrationskonstante verschwindet, weil  $S$  als extensive Größe proportional zum Volumen sein muss. Die letzte Gleichung stimmt dann für  $U=E$  mit Gl. (8.1) überein.

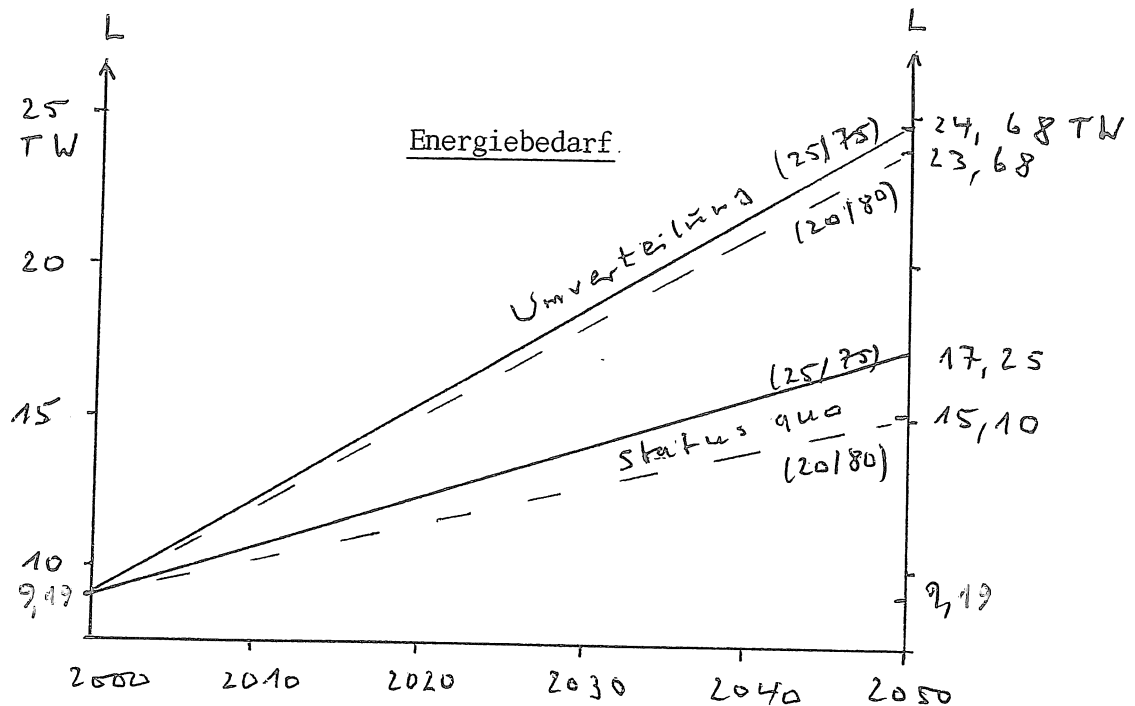
### 8.7 Das Energieproblem

- a) Die Berechnung der Bevölkerungszahlen erfolgt mit der Zinseszins-Formel  $K(t) = K(0)(1 + P/100)^t$  ( $K$  Kapitel,  $P$  Zinsprozentsatz):

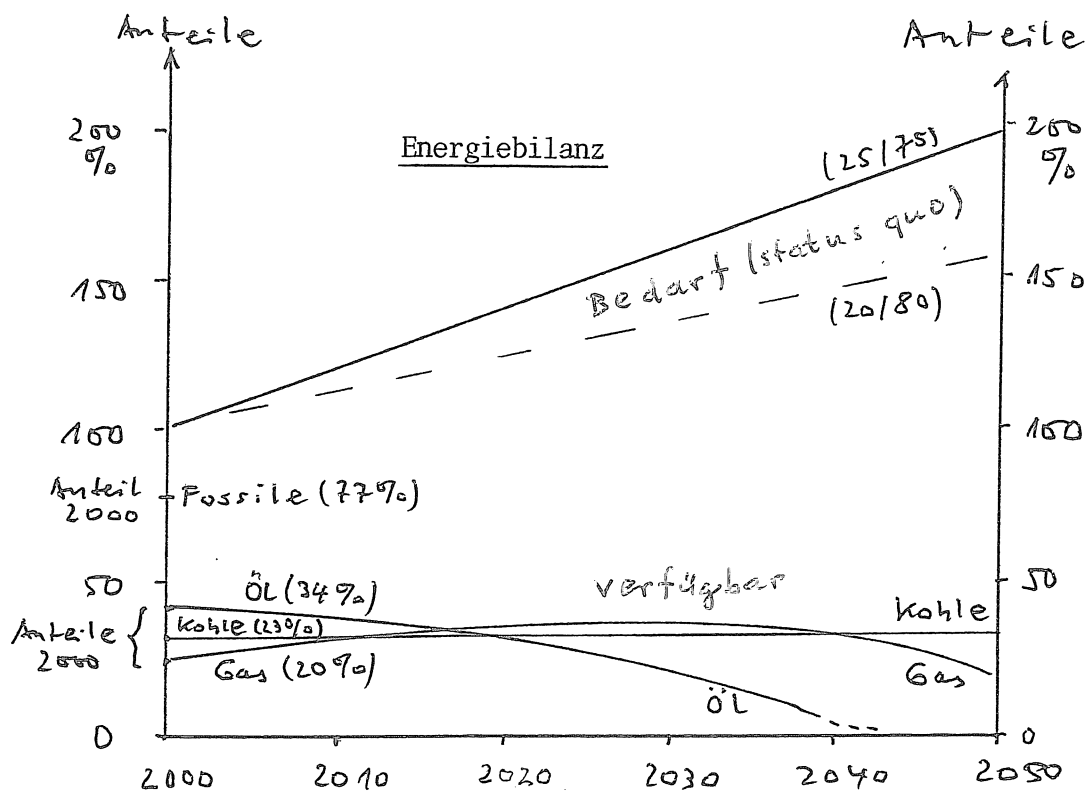


Die Kurve  $\Delta_1$  ist mit einer Wachstumsreduzierung von 0,1 Prozentpunkten berechnet,  $\Delta_2$  mit 0,2 Prozentpunkten.

- b) Die Kurven werden zwischen 2000 und 2050 linear extrapoliert. Kurvenparameter ist der Bevölkerungsanteil (Industrie/Entwicklungsländer) in Prozent:



- c) Bei den Kurven für Öl und Gas wurde der ungünstigste Fall aus den Abbildungen 8.6 und 8.7 zugrundegelegt, bei der Kohle die Kurve ohne Hydrierung aus Abb. 8.8:



## Aufgaben zu Kapitel 9

=====

### 9.1 Schneeschmelze

Im Gebirge liegt der Schnee im Frühjahr ca. 1,5 m hoch. Er besteht zur Hälfte aus Eis ( $\rho = 0,918 \text{ g/cm}^3$ ) und zur Hälfte aus Luft. Die mittlere Leistung der Sonneneinstrahlung beträgt am Tage etwa  $800 \text{ W/m}^2$ , wovon 90% reflektiert werden. Die Schmelzwärme von Eis ist  $333 \text{ J/g}$ . Wie lange dauert es, bis der Schnee auf diese Weise vollständig geschmolzen ist?

### 9.2 Metabolismus beim Bergsteigen

- Ein Bergsteiger von 75 kg Masse steigt 1000 m hoch. Wieviel Tafeln Schokolade muss er essen, um die Energie allein für die Hubarbeit aufzubringen? Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung von der Schokolade bis in die Muskeln beträgt 25%, der Energieinhalt der Schokolade  $2,2 \text{ MJ}$  pro 100 g.
- Um wieviel würde sich die Körpertemperatur des Bergsteigers erhöhen, wenn die dissipierte Energie der Schokolade vollständig hierzu genutzt würde?
- Wieviel Liter Wasser muss der Bergsteiger trinken, um die dissipierte Energie vollständig zu dessen Verdampfung, das heißt, zum Schwitzen zu nutzen? Die Verdampfungswärme von Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt  $2,44 \text{ kJ/kg}$ .

### 9.3 Schmelzkurve von Eis

Die Dichte von Eis beträgt  $918 \text{ kg/m}^3$  bei  $0^\circ\text{C}$ .

- Zeigen Sie mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Beziehung, dass die Schmelzdruckkurve von Eis eine negative Steigung hat.
- Welcher Druck ist notwendig, um den Schmelzpunkt von Eis von  $0^\circ\text{C}$  auf  $-2^\circ\text{C}$  zu senken? Die Schmelzwärme beträgt  $333 \text{ J/g}$ .
- Um wieviel wird die Schmelztemperatur von Eis durch einen Schlittschuhläufer von 75 kg Masse gesenkt, wenn die Auflagefläche eines Schlittschuhs  $(20 \times 0,25) \text{ cm}^2$  beträgt? Er belastet beim Laufen jeweils nur einen Schlittschuh.

#### 9.4 Winterliche Eisschicht auf einem See

- Die Steigung der Schmelzdruckkurve von Eis nahe  $0^\circ\text{C}$  beträgt  $dP/dT = -1,37 \cdot 10^7 \text{ Pa/K}$  (s. Aufg. 9.3b). Berechnen Sie die Schmelzwärme von Eis bei dieser Temperatur. Sein spezifisches Volumen beträgt  $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ .
- Die Wärmeleitungsgleichung (Gl. (10.2)) lautet  $\vec{J}_Q = -\lambda \nabla T$  ( $\vec{J}_Q$  Wärmefluss,  $\nabla T$  Temperaturgradient). Berechnen Sie das anfängliche Dicken-Wachstum einer 1 cm dicken Eisschicht, deren Temperaturen oben  $-1^\circ\text{C}$  und unten  $0^\circ\text{C}$  betragen. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von Eis ist  $2,3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ .
- Berechnen Sie die Schichtdicke des Eises im stationären Zustand auf einem See, dessen Bodentemperatur  $T' ^\circ\text{C}$  ( $>0$ ) beträgt. Die Temperaturen der Eisschicht seien konstant oben  $-0,5^\circ\text{C}$  und unten  $0^\circ\text{C}$ . Die Wärmeleitfähigkeit des Wassers beträgt  $0,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ .

#### 9.5 Elektrische Suszeptibilität

Analog zum magnetischen Fall (Gl. (9.32) - (9.34)) berechne man die zweite Ableitung des Potentials  $\Phi_{\text{ges}}$  (Gl. (9.24)) nach dem elektrischen Feld, das heißt, die verallgemeinerte Suszeptibilität  $\chi_e$ . Die elektrischen Feldgrößen sind folgendermaßen definiert:  $\vec{D} \equiv \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_e \equiv \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$  mit  $\epsilon_r = 1 + \chi_e$  und  $\vec{P}_e \equiv \vec{M}_e / V$ .

#### 9.6 Kritische Fluktuationen

Das Potenzgesetz für die Korrelationslänge  $\xi$  (Abb. 9.15a) verliert seine Gültigkeit dicht bei  $T_c$ , wenn  $\xi$  etwa so groß wird wie der Radius bzw. der kleinste Halbmesser der Probe. Größer kann eine Fluktuation ja nicht werden. Dies beobachtet man bei kleinen Teilchen. Berechnen Sie, bei welcher Temperatur der Effekt für Eisenteilchen von  $r = 0,1 \mu\text{m}$  Radius eintritt. Die Curie-Temperatur von Eisen beträgt  $1043 \text{ K}$ ,  $\xi_0$  hat die Größenordnung der Gitterkonstanten,  $a = 2,87 \text{ \AA}$  für Eisen.

#### 9.7 Magnetische Phasengrenze

Leiten Sie eine der Clausius-Clapeyron-Gleichung ähnliche Beziehung für die magnetische Phasengrenze aus einem isobaren Potential  $\Phi(T, P, B)$  (s. Gl. (9.26)) her. Vergleichen Sie das Ergebnis für  $dB/dT$  mit der Phasengrenze in Abb. 11.21 für ein hysterese freies Ferromagnetikum. Wie groß ist demnach die magnetische Umwandlungsenthalpie am Curie-Punkt?



## Lösungen zu Kapitel 9

### 9.1 Schneeschmelze

Pro  $\text{m}^2$  liegen 1500 Liter Schnee, das heißt  $750 \text{ dm}^3 \cdot 0,918 \text{ kg/dm}^3 = 689 \text{ kg}$ . Die dafür notwendige Schmelzwärme beträgt  $L = 689 \text{ kg} \cdot 3,33 \cdot 10^5 \text{ J/kg} = 2,29 \cdot 10^8 \text{ J}$ . Die pro  $\text{m}^2$  absorbierte Leistung ist  $800 \text{ W} \cdot 0,1 = 80 \text{ W}$ . Daher dauert es  $t = 2,29 \cdot 10^8 \text{ J} : 80 \text{ J/s} = 2,86 \text{ s} = 794 \text{ h}$ . Bei 8 h Sonneneinstrahlung pro Tag dauert es dann 99 Tage.

### 9.2 Metabolismus beim Bergsteigen

- a) Die Hubenergie beträgt  $E_h = mgh = 75 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 1000 \text{ m} = 7,36 \cdot 10^5 \text{ J}$ . Bei 25% Wirkungsgrad muss der Bergsteiger  $E_{\text{ges}} = 4E_h = 2,94 \cdot 10^6 \text{ J}$  aufbringen. Eine Tafel Schokolade zu 100 g enthält  $2,2 \cdot 10^6 \text{ J}$ . Er muss also  $2,94 \cdot 10^6 \text{ J} : 2,2 \cdot 10^6 \text{ J} = 1,34$  Tafeln oder 134 g essen.
- b) Die dissipierte Energie  $\Delta Q = E_{\text{ges}} - E_h$  beträgt  $3/4$  von  $E_{\text{ges}}$ , also  $2,21 \cdot 10^6 \text{ J}$ . Der Körper besteht zu etwa 90% aus Wasser mit der spezifischen Wärmekapazität  $c = 4,19 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)}$ . Es gilt  $\Delta Q = mc \Delta T$  bzw.  $\Delta T = \Delta Q/(mc)$ . Einsetzen der Zahlen liefert

$$\Delta T = \frac{2,21 \cdot 10^6 \text{ J}}{75 \text{ kg} \cdot 0,9 \cdot 4,19 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)}} = 7,8 \text{ K}$$

Das wäre tödlich.

- c) Die ausgeschwitzte Wassermenge ergibt sich zu

$$M = \frac{\Delta Q}{L} = \frac{2,21 \cdot 10^6 \text{ J}}{2,44 \cdot 10^6 \text{ J/kg}} = 0,905 \text{ kg} \approx 0,9 \text{ Liter}$$

### 9.3 Schmelzkurve von Eis

- a) Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (9.15) lautet für diesen Fall mit  $\Delta H = H_W - H_E > 0$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta H}{T(V_W - V_E)}$$

(Die Differenzen im Zähler und im Nenner müssen zwischen den jeweils gleichen Phasen genommen werden, wie Gl. (9.14) zeigt.)

Ersetzt man  $V$  durch  $M/\rho$ , so wird daraus

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta H}{TM(1/\rho_W - 1/\rho_E)}$$

Weil  $\rho_w > \rho_E$  ist, werden die Nenner und damit  $dP/dT$  negativ.

$\Delta H = T(S_w - S_E)$  ist dagegen positiv, weil die Entropie beim Schmelzen im Allgemeinen zunimmt (s. Abb. 5.3d u. Tab. 9.3).

b) Die Druckänderung ergibt sich aus Gl. (9.15)

$$\Delta P = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta H}{\Delta V} [\ln T]_{273 \text{ K}}^{274 \text{ K}} \quad (*)$$

Einsetzen der Zahlen  $T_1 = 0^\circ \text{C}$ ,  $\Delta H = 3,33 \cdot 10^5 \text{ J}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ,  $M = 1 \text{ kg}$ ,  $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$  und  $\rho_E = 918 \text{ kg/m}^3$ , liefert mit  $V = M/\rho$

$$\Delta P = \frac{3,33 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot (-2 \text{ K})}{273 \text{ K} \cdot 1 \text{ kg} \cdot (1/1000 - 1/918) \text{ m}^3/\text{kg}} = 2,73 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 273 \text{ bar.}$$

Das ergibt  $\Delta P/\Delta T = 2,73 \cdot 10^7 \text{ Pa}/(-2 \text{ K}) = -1,37 \cdot 10^7 \text{ Pa/K}$ .

c) Aus Gleichung (\*) folgt

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \left( e^{\frac{\Delta P \Delta V}{\Delta H}} - 1 \right) T_1.$$

Der Druck auf eine Kufenfläche ist  $\Delta P = Mg/A$ . Mit  $M = 75 \text{ kg}$ ,  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  und  $A = (20 \text{ cm} \cdot 0,25 \text{ cm}) = 5 \text{ cm}^2$  ergibt sich

$$\Delta P = \frac{75 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}{5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 1,47 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 14,7 \text{ bar.}$$

Das liefert mit dem Ergebnis von Aufgabe b)

$$\Delta T = \left( \exp \frac{14,7 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (-8,93 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3)}{3,33 \cdot 10^5 \text{ J}} - 1 \right) \cdot 273 = -0,108 \text{ K.}$$

Eine solch geringe Schmelzpunktserniedrigung reicht nur ganz dicht unterhalb des Gefrierpunkts aus, um Eis zu verflüssigen. Die Gleitfähigkeit der Schlittschuhe hat andere Ursachen: Bei nicht zu tiefer Temperatur existiert auf dem Eis permanent eine dünne Wasserschicht von einigen  $\mu\text{m}$  Dicke. Hinzu kommt das Schmelzen von Eis durch die Reibungswärme der gleitenden Schlittschuhe.

#### 9.4 Winterliche Eisschicht auf einem See

a) Gleichung (9.15) für die Steigung der Schmelzdruckkurve lautet

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_w - V_E)}$$

(Indes W für Wasser, E für Eis). Wir ersetzen nun  $V$  durch  $V_{sp} M = M/\rho$ :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T M (1/\rho_w - 1/\rho_E)}$$

Umgeformt ergibt sich

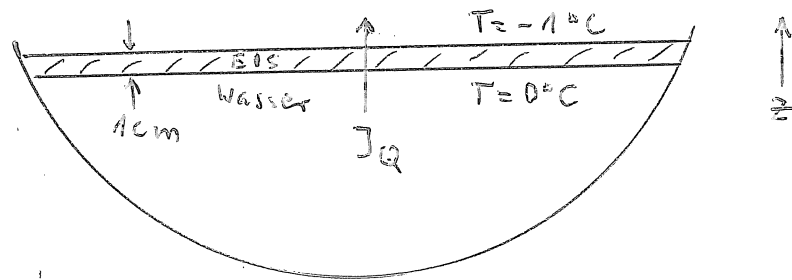
$$\Delta H = \frac{dT}{dP} T M \left( \frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_E} \right)$$

und mit Zahlen für  $M = 1 \text{ kg}$

$$\Delta H = -1,37 \cdot 10^7 \text{ Pa/K} \cdot 273 \text{ K} \cdot 1 \text{ kg} (10^{-3} - 1,09 \cdot 10^{-3}) \text{ m}^3/\text{kg} = 3,37 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Das sind 6,06 kJ/mol (vgl. Tab. 9.3).

b) Es gilt  $J_Q = -\lambda dT/dz = -2,3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)} \cdot (-1 \text{ K})/0,01 \text{ m} = 115 \text{ W/m}^2$  (s. Skizze).



Das Dickenwachstum erhält man aus folgender Überlegung: Eine Eisschicht der Dicke  $dz$  enthält das Volumen  $dV = A dz$  und die Masse  $dM = \rho_E A dz$ . Beim Erstarren dieser Eisschicht aus Wasser wird die Schmelzenthalpie

$$d(\Delta H) = \rho_E A dz \cdot \Delta H_{sp} \equiv E$$

frei, mit der spezifischen Schmelzenthalpie  $\Delta H_{sp}$  (Einheit J/kg). Durch Wärmeableitung wird pro Zeit- und Flächeneinheit die oben berechnete Energie  $E \equiv J_Q A dt$  abgeführt. Gleichsetzen der beiden Energien,

$$J_Q A dt = \rho_E A \Delta H_{sp} dz,$$

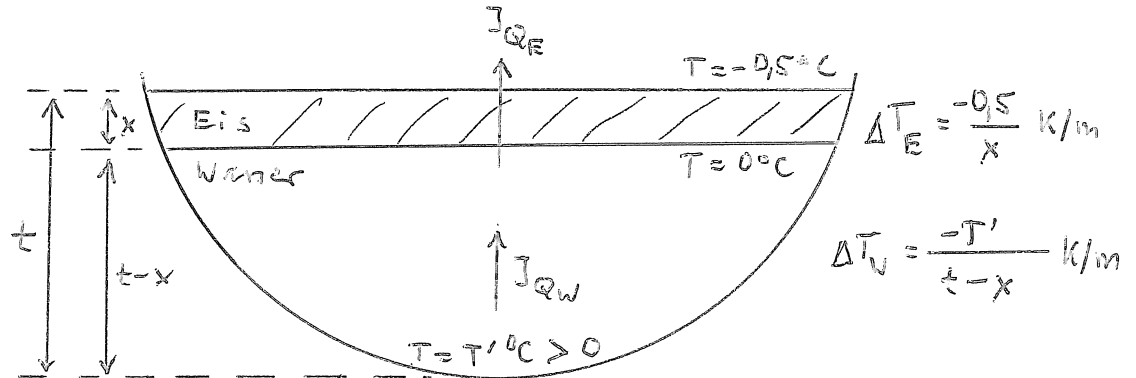
liefert für das Dickenwachstum

$$\frac{dz}{dt} = \frac{J_Q}{\rho_E \Delta H_{sp}}.$$

Einsetzen der Zahlen ( $\rho_E = 0,918 \text{ kg/m}^3$ ,  $\Delta H_{sp} = 3,37 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$  aus a)) ergibt

$$\frac{dz}{dt} = \frac{115 \text{ J/(s}\cdot\text{m}^2)}{0,918 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 3,37 \cdot 10^5 \text{ J/kg}} = 3,72 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 3,21 \frac{\text{cm}}{\text{d}}.$$

- c) Wir teilen die gesamte Seetiefe in  $x$  Einheiten Eis und  $(t-x)$  Einheiten Wasser:



Im stationären Zustand muss der Wärmefluss  $J_{QW}$  im Wasser gleich dem  $J_{QE}$  im Eis sein. Mit  $J_q = -\lambda \Delta T$  folgt daraus  $\lambda_E \Delta T_E = \lambda_W \Delta T_W$ . In Zahlen ergibt sich

$$2,3 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \cdot \frac{0,5 \text{ K}}{x \text{ m}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \cdot \frac{T' \text{ K}}{(t-x) \text{ m}}$$

Dies ist eine Gleichung für die stationäre Schichtdicke  $x$ :

$$x = \frac{1,15 t}{1,15 + 0,5 T'} \text{ m.}$$

Je höher die Temperatur  $T'$  am Boden des Sees ist, desto dünner wird die stationäre Eisschicht, und je größer die Tiefe, desto dicker wird sie. Für  $T' = 4^\circ\text{C}$  und  $t = 1 \text{ m}$  ergibt sich  $x = 36,5 \text{ cm}$ .

## 9.5 Elektrische Suszeptibilität

Für parallele Vektoren  $\vec{D}$ ,  $\vec{P}_e$  und  $\vec{E}$  gilt bei konstantem  $T$ ,  $\vec{B}_0$  usw.

$$\tilde{\chi}_e \equiv \frac{\partial^2 \Phi_{\text{ges}}}{\partial E^2} = - \frac{\partial H_e}{\partial E} = - V \frac{\partial P_e}{\partial E} \quad (*)$$

Ferner gilt mit  $P_e = D - \epsilon_0 E$  und  $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$

$$\frac{\partial P_e}{\partial E} = \frac{\partial D}{\partial E} - \epsilon_0 = \epsilon_0 \epsilon_r - \epsilon_0 = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) = \epsilon_0 \chi_e.$$

Dies eingesetzt in (\*) ergibt

$$\tilde{\chi}_e = - V \epsilon_0 \chi_e = - V \epsilon_0 (\epsilon_r - 1).$$

Die "Unsymmetrie" bezüglich des analogen magnetischen Falls beruht auf der "Unsymmetrie" der entsprechenden Maxwell-Gleichungen.

## 9.6 Kritische Fluktuationen

Das kritische Potenzgesetz für die Korrelationslänge  $\xi$  lautet analog zu Gl. (9.22) (s. Abb. 9.15b)

$$\xi = \xi_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-2/3} = \xi_0 \left( \frac{\Delta T}{T_c} \right)^{-2/3}$$

Einsetzen der Zahlen ergibt mit  $\xi_0 = a$  und  $\xi = r$

$$0,1 \mu m = 0,287 nm \left( \frac{\Delta T}{1043} \right)^{-2/3}$$

Aufgelöst nach  $\Delta T$ :

$$\Delta T = \left( \frac{10^{-7} m}{2,87 \cdot 10^{-10} m} \right)^{-3/2} \cdot 1043 K = 0,160 K.$$

Innerhalb dieses Abstands von  $T_c$  divergiert  $\xi$  nicht mehr, sondern verläuft in einer abgerundeten Spitze mit einem Maximalwert von  $\xi \approx r$ .

## 9.7 Magnetische Phasengrenze

Die Änderung des magnetischen Potentials  $\Phi(T, B)$  beträgt nach Gl. (9.26)

$$d\Phi = -S dT - M_m dB. \quad (*)$$

Wir betrachten einen hysteresefreien

Ferromagneten mit  $\vec{M}_m \uparrow \uparrow \vec{B}$  im B-T-

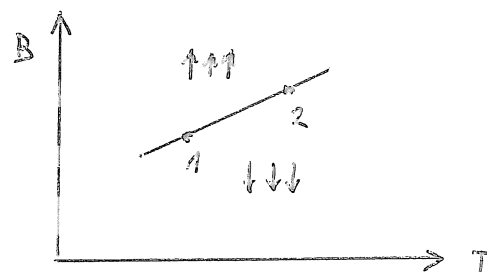
Diagramm. Entlang der Phasengrenze

zwischen den auf- ( $\uparrow$ ) und abwärts

( $\downarrow$ ) magnetisierten Zuständen muss

$\Phi$  im Gleichgewicht für beide Phasen

an jeder Stelle den gleichen Wert



haben. An den Punkten 1 und 2 gilt daher  $\Phi_1^\uparrow = \Phi_1^\downarrow$  und  $\Phi_2^\uparrow = \Phi_2^\downarrow$ . Subtraktion beider Ausdrücke ergibt  $\Phi_1^\uparrow - \Phi_2^\uparrow = \Phi_1^\downarrow - \Phi_2^\downarrow$ . Das heißt für kleine Abstände zwischen 1 und 2:  $d\Phi_1^\uparrow \rightarrow 2 = d\Phi_1^\downarrow \rightarrow 2$ . Mit der Gleichung (\*) ist das

$$-S^\uparrow dT - M_m^\uparrow dB = -S^\downarrow dT - M_m^\downarrow dB$$

bzw.

$$(M_m^\uparrow - M_m^\downarrow) dB = (S^\downarrow - S^\uparrow) dT$$

oder

$$\frac{dB}{dT} = \frac{-(S^\uparrow - S^\downarrow)}{M_m^\uparrow - M_m^\downarrow} = \frac{1}{V} \frac{-(S^\uparrow - S^\downarrow)}{m^\uparrow - m^\downarrow}$$

( $M_m$  magnetisches Moment,  $M$  Magnetisierung). In Abb. 11.21 sieht man, dass die Phasengrenze im B-T-Diagramm waagrecht verläuft,  $dB/dT = 0$ . Also müssen auch die Enthalpien beider Phasen an jedem Punkt der Phasengrenze gleichgroß sein. Daher gibt es keine Umwandlungsenthalpie. Zwischen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  findet eine kontinuierliche Umwandlung statt.

Aufgaben zu Kapitel 10

10.1 Wärmeleitung

Ein eiserner Stab von  $L = 30 \text{ cm}$  Länge wird an einem Ende von auf  $T = 300 \text{ °C}$  Raumtemperatur erwärmt. Wie lange dauert es, bis die Mitte der anderen Hälfte des Stabes  $T^* = 50 \text{ °C}$  erreicht, so dass man dort nicht mehr anfassen kann? (Eigenschaften von Eisen: Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = 80 \text{ W/(m·K)}$ , spezifische Wärme  $c = 0,45 \text{ J/(g·K)}$ , Dichte  $\rho = 7,9 \text{ g/cm}^3$ .)

10.2 Wärmetransportgleichung (Temperaturdiffusionsgleichung)

- a) Leiten Sie die Gleichung (10.60) für ein ruhendes Medium ohne zusätzliche Wärmequellen her. Betrachten Sie dazu ein Schema wie in Abb. 10.3 mit den Größen  $X = \Delta Q$  und  $Y = T$ . Verwenden Sie die Fourier-Gleichung (10.2) und zur Bestimmung von  $\Delta Q$  die Kalorimetergleichung (1.5) bei konstantem Druck.
- b) Eine Lösung der so gefundenen Differenzialgleichung lautet

$$T(z, t) = \frac{\text{const.}}{\sqrt{4\pi D_T t}} e^{-\frac{z^2}{4 D_T t}}$$

mit der Temperaturleitzahl  $D_T = \lambda / (c \rho)$ . Skizzieren Sie diese Temperaturverteilung.

10.3 Freie Weglänge

Benutzen Sie die Abbildung 6.10 zur Beantwortung folgender Fragen:

- a) Wie groß ist die freie Weglänge von Luftmolekülen in 200 km Höhe?
- b) Wie groß ist die mittlere Stoßzeit dieser Moleküle?

10.4 Wärmepumpe

- a) Zeigen Sie, dass die Leistungsaufnahme einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe proportional zu  $\Delta T \cdot \Delta T'$  ist.  $\Delta T$  ist die Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren des zu erwärmenden Hauses und dem Wärmereservoir (z.B. Erdboden),  $\Delta T'$  diejenige zwischen dem Inneren und dem Außenraum des Hauses.
- b) Berechnen Sie die Leistungsaufnahme für ein freistehendes Haus: Innentemperatur  $25 \text{ °C}$ , Außentemperatur  $0 \text{ °C}$ , Wärmereservoir-Temperatur  $10 \text{ °C}$ , mittlere Wärmeleitfähigkeit der Gebäudeaußenwand ( $A = 200 \text{ m}^2$ )  $\lambda = 1 \text{ W/m·K}$ , mittlere Dicke der Außenwand  $\Delta x = 30 \text{ cm}$ .

### 10.5 Intergalaktisches Gas

Das intergalaktische Gas besteht aus etwa 3 H-Atomen pro  $\text{m}^3$  bei einer Temperatur von 3 K. Berechnen Sie die mittlere freie Weglänge, die mittlere Geschwindigkeit und die mittlere Stoßzeit dieser Atome (Durchmesser ca.  $1 \text{ \AA}$ ).

### 10.6 Scheibenviskosimeter

Zwei kreisförmige Scheiben von 10 cm Radius sind mit einem Abstand von 1 mm in Luft ( $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) bei Normalbedingungen um ihre Mittelachse drehbar aufgehängt. Die obere Scheibe wird mit einer Winkelgeschwindigkeit von  $360^\circ/\text{s}$  gedreht. Welches Drehmoment  $D$  wird durch die Luft auf die untere Scheibe übertragen? (Man zerlege die Scheiben in konzentrische Ringe der Dicke  $dr$ .) Um wieviel mal größer ist  $D$  für Wasser?

### 10.7 Rohrströmung \*

- Leiten Sie einen Ausdruck für das Geschwindigkeitsprofil  $v(r)$  der laminaren Rohrströmung her. Gehen Sie von der Abbildung 10.9 aus und setzen Sie die Reibungskraft, die auf einen Zylinder der Länge  $L$  im Inneren des Fluids wirkt, gleich der Druckkraft auf denselben. Integrieren Sie das Ergebnis über den ganzen Rohrradius. Es ergibt sich die Beziehung  $v(r)$  als eine parabolische Funktion mit dem Scheitel bei  $r=0$ .
- Berechnen Sie die Durchflussrate ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) bzw. Stromstärke eines Rohres mit kreisförmigem Querschnitt mit Hilfe der Größe  $v(r)$  aus Aufgabe a). Betrachten Sie dazu einen Hohlzylinder mit Radien zwischen  $r$  und  $r+dr$  im Rohrinnen und integrieren Sie das Ergebnis über den Rohrradius. Es resultiert die Gleichung (10.23), das Hagen-Poiseuille-Gesetz.

### 10.8 Abschirmung von Wärmestrahlung

Zwei parallel schwarze Platten mit den Temperaturen  $T_w$  und  $T_k < T_w$  stehen sich in einem gewissen Abstand gegenüber. Der Strahlungsfluss zwischen ihnen folgt dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (8.4). Eine dritte schwarze Platte wird parallel zwischen beide eingeschoben, wobei sie keine der beiden berührt. Berechnen Sie deren Temperatur, wenn Strahlungsgleichgewicht herrscht sowie den dann resultierenden Strahlungsfluss.



### 10.9 Temperaturschwankungen im Erdboden

Der jahreszeitliche Temperaturverlauf am Erdboden ( $z=0$ ) erfolgt in Mitteleuropa etwa sinusförmig:

$$T(z=0, t) = T_0 + \Delta T \sin \omega t \quad (1)$$

mit einem Maximum im Sommer und mit den Parametern  $T_0 = 10^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 10\text{ K}$ ,  $\omega = 2\pi/\tau$  und  $\tau = 1$  Jahr. Diese Temperaturvariation wird in die Erde ( $z > 0$ ) weitergeleitet. Das geschieht gemäß der Wärmetransportgleichung (s. Aufgabe 10.2) für  $T(z, t)$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2)$$

mit der Temperaturleitzahl  $D_T = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  im Mittel. Eine Lösung dieser Gleichung lautet

$$T(z, t) = T_0 + \Delta T e^{-kz} \sin(\omega t - kz) \quad (3)$$

mit  $k = \sqrt{\omega/2D_T}$ , wie man durch Einsetzen nachprüfen kann. Berechnen Sie folgende Größen:

- Die "Eindringtiefe"  $z_e$  der Amplitude der Temperaturvariation, bei der  $[T(z, t) - T_0]$  auf  $[T(0, t) - T_0]/e$  abgenommen hat;
- die Tiefe  $z_1$ , bei der die Amplitude auf 1 K abgenommen hat;
- die Zeit  $t_w$ , zu der es im Winter bei  $z_1$  am wärmsten ist;
- die Zeit  $t_k$ , zu der es in der Tiefe  $z_1$  am kältesten ist.

### 10.10 Heizung sparen \*

Heizenergie-Anbieter empfehlen oft, bei zeitweisem Nichtbenutzen eines Raumes im Winter die Heizung anzulassen oder nur zu reduzieren anstatt sie ganz abzuschalten. Der Energieverbrauch wäre dann geringer, als wenn man Raumluft und Mauerwerk zu stark abkühlen ließe und dann erst wieder aufheizen müsse. Prüfen Sie diese Aussage nach und verwenden Sie dazu folgende Richtwerte für ein freistehendes Haus:

Raumluft  $V_L = 300 \text{ m}^3$ , Masse derselben  $M_L = 388 \text{ kg}$ , spezifische Wärme derselben  $c_L = 722 \text{ J/(kg K)}$ , Außenmauerfläche  $A = 220 \text{ m}^2$ , Mauerdicke  $\Delta x = 20 \text{ cm}$ , Mauermaße  $M_M = 66\,000 \text{ kg}$ , Wärmeleitfähigkeit derselben  $\lambda = 0,87 \text{ W/(m K)}$ , spezifische Wärme derselben  $c_M = 930 \text{ J/(kg K)}$ , Außentemperatur  $T_A = 0^\circ\text{C}$ , Innentemperatur bei normaler Heizung  $T_L = 25^\circ\text{C}$ .

- Prüfen Sie, ob das Argument des Anbieters zutrifft, wenn die Heizung 24 h lang abgeschaltet ist, und wenn während dieser Zeit Raumluft und Mauer sich auf  $0^\circ\text{C}$  abkühlen.

- b) Trifft das Argument auch zu, wenn die Heizung nur drei Stunden abgeschaltet ist, und wenn während dieser Zeit die Raumluft auf  $T_L' = 15\text{ °C}$  abkühlt und die Mauer auf  $T_M' = 10\text{ °C}$ ?
- c) Nach welcher Zeit  $\Delta t^*$  wird das Argument des Anbieters ungültig? Wählen Sie dazu zwei geeignete Werte für  $T_L^*$  und  $T_M^*$ , bei denen dies zutreffen soll.

#### 10.11 Wärmetransport durch Mehrfachschichten

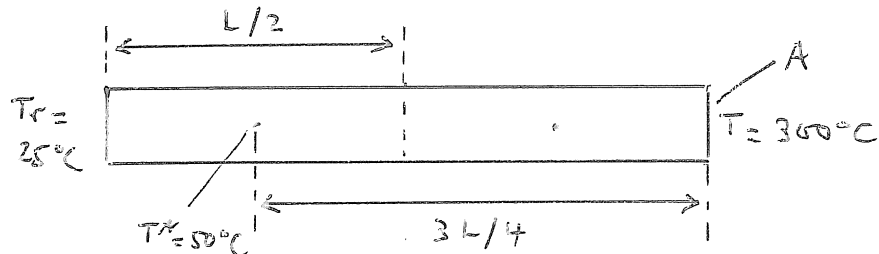
Zwei parallele Platten A und B aus verschiedenem Material berühren einander und haben thermischen Kontakt. A ist 4,5 cm dick und hat eine Wärmeleitfähigkeit von  $70\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , B ist 2,5 cm dick und hat  $200\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ .

- a) Berechnen Sie die Temperatur  $T_m$  der gemeinsamen Grenzfläche, wenn A außen  $100\text{ °C}$  hat und B außen  $0\text{ °C}$ .
- b) Berechnen Sie den stationären Wärmefluss  $J_{st}$ .
- c) Wie ändert sich der Wärmefluss, wenn die Außentemperaturen vertauscht werden?

## Lösungen zu Kapitel 10

### 10.1 Wärmeleitung

Skizze des Stabes mit einem linearen Temperaturprofil (Querschnitt A):



Wir unterteilen den Stab gedanklich in zwei Hälften. Die von der linken Hälfte aufgenommene Wärmeenergie beträgt mit  $\Delta T = T^* - T_r$

$$\Delta Q = m c \Delta T = \rho (A L/2) c \Delta T.$$

Wir nehmen an, dass diese Hälfte im Mittel auf 50 °C erwärmt wird, das heißt 25 °C über die Raumtemperatur  $T_r$ . Also wird  $\Delta T = 25$  K. Die Wärmeleitungsgleichung (10.2) lautet umgeschrieben

$$\Delta Q = -\lambda A \frac{\Delta T'}{\Delta x} \Delta t.$$

Dabei ist  $\Delta T' = -250$  K die Temperaturdifferenz zwischen der Mitte der linken Hälfte und dem rechten Ende;  $\Delta x = 3L/4$  ist deren Entfernung. Gleichsetzen beider Ausdrücke für  $\Delta Q$  liefert

$$\rho A \frac{L}{2} c \Delta T = -\lambda A \frac{\Delta T'}{3L/4} \Delta t$$

und

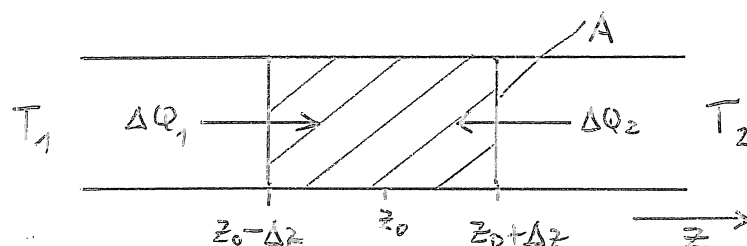
$$\Delta t = - \frac{\rho c \Delta T \cdot 3L^2 / 8}{\lambda \Delta T'} ,$$

in Zahlen

$$\Delta t = \frac{7,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 0,45 \cdot 10^3 \text{ J/(kg K)} \cdot 25 \text{ K} \cdot 0,034 \text{ m}^2}{80 \text{ W/(m K)} \cdot 250 \text{ K}} = 150 \text{ s}.$$

### 10.2 Wärmetransportgleichung (Temperaturdiffusionsgleichung)

a) Skizze der Anordnung mit Querschnittsfläche A:



Gleichung (10.2) lautet für dieses eindimensionale Problem

$$\dot{Q} = \frac{\Delta Q}{A \Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z}.$$

Der gesamte Strom in den schraffierten Bereich  $2\Delta z$  ist

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta t} + \frac{\Delta Q_2}{\Delta t} = -\lambda A \left[ \left( \frac{\Delta T}{\Delta z} \right)_{z_0 - \Delta z} - \left( \frac{\Delta T}{\Delta z} \right)_{z_0 + \Delta z} \right]$$

( $\Delta Q_1 \uparrow \uparrow z$ ,  $\Delta Q_2 \downarrow \downarrow z$ ). Das kann man als Differenzenquotient folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda A 2\Delta z \frac{\Delta^2 T}{\Delta z^2}.$$

Aus der Kalorimetergleichung (1.5),  $\Delta Q = C_p \Delta T$ , folgt andererseits für das Volumen  $2A\Delta z$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = m c_p \frac{\Delta T}{\Delta t}.$$

Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für  $\Delta Q/\Delta t$  liefert

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\lambda A 2\Delta z \Delta^2 T / \Delta z^2}{m c_p}$$

und mit  $(2A\Delta z)/m = 1/\rho$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \frac{\Delta^2 T}{\Delta z^2}.$$

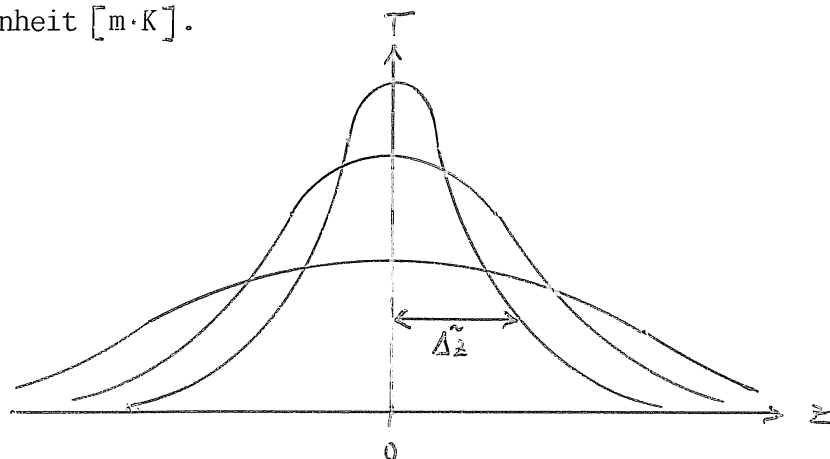
Die Größe  $\lambda/(\rho c_p)$  heißt Temperaturleitzahl  $D_T$  (Einheit  $m^2/s$ ) (s. Abschn. 10.3). In der letzten Gleichung können wir bei sonst konstanten Parametern von den Differenzen zu partiellen Differenzialquotienten übergehen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Dies ist die eindimensionale Form der Gleichung (10.60) für

$$\nabla \cdot \vec{\Delta Q} = 0.$$

- b) Die angegebene Lösung kann durch Einsetzen in die Differenzialgleichung überprüft werden. Es ist eine Gauß-Kurve mit  $\langle z \rangle = 0$  und mit der Standardabweichung  $\tilde{\Delta z} = \sqrt{2D_T t}$ . Die Konstante hat die Einheit  $[m \cdot K]$ .



### 10.3 Freie Weglänge

- a) Nach Gleichung (10.9) gilt  $\ell = (\sqrt{2}(N/V)\pi d^2)^{-1}$ . Für ein ideales Gas ersetzen wir  $N/V$  durch  $P/kT$ :

$$\ell = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$$

Der Abbildung 6.10 entnehmen wir für 200 km Höhe  $T \approx 900^\circ\text{C}$  und  $P \approx 10^{-9}$  bar. Der Moleküldurchmesser ist  $d \approx 4 \text{ \AA}$ . Einsetzen der Zahlen liefert

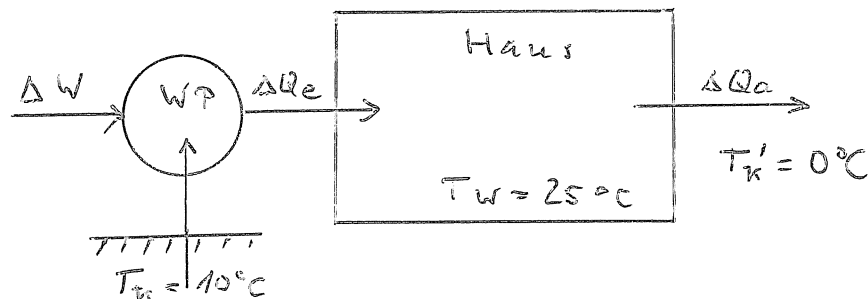
$$\ell = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1173 \text{ K}}{\sqrt{2} \pi (4 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}} = 228 \text{ m}$$

- b) Nach Gleichung (10.10) gilt  $\langle \tau \rangle = \ell / \langle v \rangle$ . Die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  ist nach Gl. (6.41)  $\sqrt{8kT/(\pi m)}$ . Mit  $m = 4,78 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  (s. Aufgabe 1.10) und  $T = 1173 \text{ K}$  folgt

$$\langle \tau \rangle = \frac{228 \text{ m} \sqrt{\pi \cdot 4,78 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}}{\sqrt{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1173 \text{ K}}} = 0,246 \text{ s}$$

### 10.4 Wärmepumpe

- a) Skizze der Anordnung:



Im stationären Betrieb gilt: Die Energiezufuhr  $\Delta Q_e$  von der Wärmepumpe ins Haus ist gleich der Energieabgabe  $\Delta Q_a$  vom Haus zur Außenluft. Das ist nach Gl. (10.2) mit  $\Delta T' = T_W - T_k'$  und mit der Hauswanddicke  $\Delta x$  sowie der Wandfläche  $A$

$$\frac{\Delta Q_a}{\Delta t} = -\lambda A \frac{\Delta T'}{\Delta x}$$

Der Leistungsfaktor der Pumpe ist nach Gl. (7.7)  $\varepsilon = -\Delta Q_e / \Delta W$  ( $\Delta Q_e < 0$ ) und für ein reversibel arbeitendes Gerät nach Gl. (7.13)  $\varepsilon^{\text{rev}} = T_W / (T_W - T_k)$ . Daraus folgt

$$\Delta W = \frac{-\Delta Q_e (T_W - T_n)}{T_W}$$

Für die Leistungsaufnahme der Wärmepumpe erhält man mit  $-\Delta Q_e = -\Delta Q_a$ :

$$L = \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{\lambda A (T_W - T_K) (T_W - T_K')}{\Delta x T_W} = \frac{\lambda A}{T_W \Delta x} \Delta T \cdot \Delta T'$$

b) Einsetzen der Zahlen liefert

$$L = \frac{1 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} \cdot 200 \text{ m}^2 \cdot 15 \text{ K} \cdot 25 \text{ K}}{298 \text{ K} \cdot 0,3 \text{ m}} = 0,839 \text{ kW}$$

### 10.5 Intergalaktisches Gas

Wir benutzen Gleichung (10.9) für die freie Weglänge:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi (N/V) d^2}$$

und Gl. (6.41) für die mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}$$

sowie Gl. (10.10) für die mittlere Stoßzeit  $\langle \tau \rangle = \lambda / \langle v \rangle$ .

Einsetzen der Zahlen liefert

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot 3 \text{ m}^2 (10^{-10} \text{ m})^2} = 7,5 \cdot 10^{18} \text{ m} \approx 790 \text{ Lj.}$$

(Der mittlere Abstand der Galaxien beträgt im sichtbaren Teil des Universums etwa  $10^6$  Lichtjahre.)

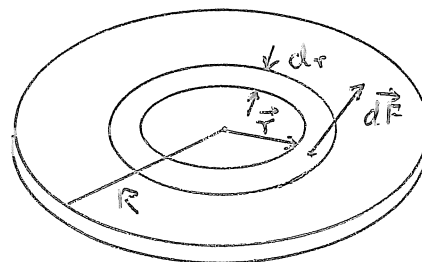
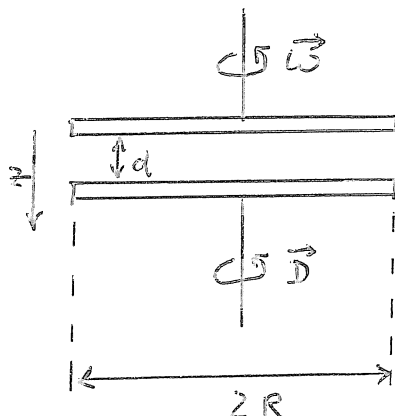
Ferner ergibt sich mit  $m(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 3 \text{ K}}{\pi \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 251 \text{ m/s}$$

und  $\langle \tau \rangle = 7,5 \cdot 10^{18} \text{ m} / 251 \text{ m/s} \approx 3,0 \cdot 10^{16} \text{ s} \approx 9,5 \cdot 10^8 \text{ a}$  (ungefähr 1/15 des Weltalters).

### 10.6 Scheibenviskosimeter

Skizze der Anordnung:



Der Betrag des Drehmoments ist hier  $D = \int \vec{r} d\vec{F}$ , ( $\angle(\vec{r}, d\vec{F}) = \pi/2$ ), wobei  $d\vec{F}$  die Kraft auf die Ringfläche  $dA = 2\pi r dr$  ist. Wir verwenden Gl. (10.20) in der Form (s. Abb. 10.7)

$$\gamma_P = \frac{dp}{A dz} = -\eta \frac{dv}{dz}$$

Die Kraft  $dF$  auf  $dA$  ist gleich  $dp/dz$ , also  $-\eta dA dv/dz$ . Mit  $dv/dz = \Delta v / \Delta z = v(r)/d = \omega r/d$  ergibt sich  $dF = \eta 2\pi r \omega r/dr$  ( $dv/dz < 0$ ). Das Drehmoment wird dann

$$D = 2\pi\eta \frac{\omega}{d} \int_0^R r^3 dr = \frac{\pi\eta\omega R^4}{2d}$$

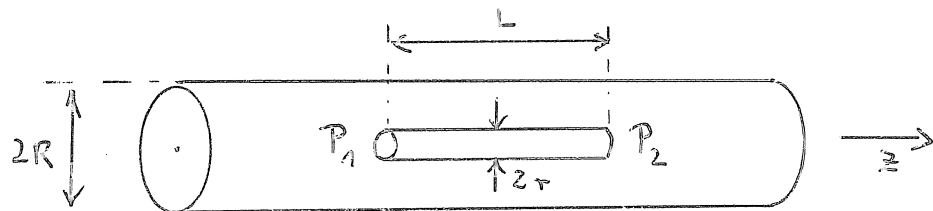
Einsetzen der Zahlen liefert mit  $\omega = 2\pi/s$

$$D = \frac{\pi \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s} \cdot 2\pi/s \cdot (0,1 \text{ m})^4}{2 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}$$

Die Viskosität von Wasser bei NPT beträgt  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , also wird  $D$  dann etwa 55mal so groß.

## 10.7 Rohrströmung \*

a) Für die Fluidgeschwindigkeit gilt im stationären Zustand  $dv_z/dt = 0$ , das heißt, die Druckkraft auf die Endflächen des Zylinders ist



entgegengesetzt gleich der Reibungskraft auf seinem Mantel,  $\vec{F}_{\Delta P} = -\vec{F}_\eta$ . Für den Zylinder ist  $F_{\Delta P} = (P_1 - P_2)\pi r^2$  und  $F_\eta = -\eta A dv_z/dr$  ( $A$  Mantelfläche). Die letztere Beziehung ergibt sich aus Gl. (10.20):

$$\gamma_{P_2} = \frac{dp_z}{A dz} = \frac{F_\eta}{A} = -\eta \frac{dv_z}{dr}$$

Gleichsetzen von  $F_{\Delta P}$  und  $F_\eta$  ergibt mit  $A = 2\pi rL$

$$\pi r^2 \Delta P = -\eta (2\pi rL) \frac{dv}{dr}, \quad dv = -\frac{\pi \Delta P r^2}{2\pi rL\eta} dr$$

Das lässt sich integrieren:

$$\int_{v(r)}^{v(R)} dv = -\frac{\Delta P}{2L\eta} \int_r^R r dr$$

mit dem Ergebnis

$$v(R) - v(r) = - \frac{\Delta P}{4 L \eta} (R^2 - r^2).$$

Dabei haben wir den Radius  $r$  des Innenzylinders bis auf den Rohrradius  $R$  wachsen lassen. Wegen der Haftbedingung  $v(R) = 0$  folgt

$$v(r) = \frac{\Delta P}{4 L \eta} (R^2 - r^2)$$

( $v = 0$  für  $r = R$  und  $v = v_{\max}$  für  $r = 0$ ).

- b) Die Durchflussrate bzw. Stromstärke ist  $j_V = dV/dt$ , und der Fluss bzw. die Stromdichte ist  $J_V = j_V/A = dV/(A dt)$ . Mit  $dl = v dt$  kann man für ein Fluidelement der Länge  $dl$  die Größe  $dV/dt$  durch  $A v$  ersetzen:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{v dV}{dl} = \frac{v A dl}{dl} = A v.$$

Dann ergibt sich für den Hohlzylinder mit der Stirnfläche  $dA = 2\pi r dr$ , integriert über den ganzen Querschnitt des Rohres

$$\dot{V} = \int_0^R v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr.$$

Hier setzt man  $v(r)$  aus Aufgabe a) ein:

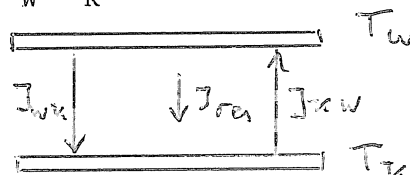
$$\begin{aligned} \dot{V} &= \frac{2\pi \Delta P}{4 L \eta} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \\ &= \frac{\pi \Delta P}{2 L \eta} \left( \int_0^R R^2 r dr - \int_0^R r^3 dr \right) = \frac{\pi \Delta P}{8 L \eta} R^4. \end{aligned}$$

Das stimmt mit der Gleichung (20.23) überein.

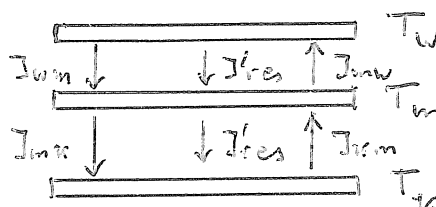
### 10.8 Abschirmung von Wärmestrahlung

Das Stefan-Boltzmann-Gesetz (8.4) lautet  $L/A = J_Q = \sigma T^4$ . Beide Platten strahlen demnach einander Energie zu. Der resultierende Fluss ist

$$J_{\text{res}} = J_{\text{wk}} - J_{\text{kw}} = \sigma (T_w^4 - T_k^4):$$



Wird die dritte Platte eingeschoben, so nimmt sie im Strahlungsgleichgewicht eine Temperatur  $T_m$  an:





Die beiden resultierenden Flüsse  $J'_{res}$  müssen im stationären Zustand gleichgroß sein. Es gilt  $T_w^4 = T_m^4 + J'_{res}/\sigma$  und  $T_m^4 = T_k^4 + J'_{res}/\sigma$ . Einsetzen von  $T_m^4$  aus der zweiten Gleichung in die erste liefert

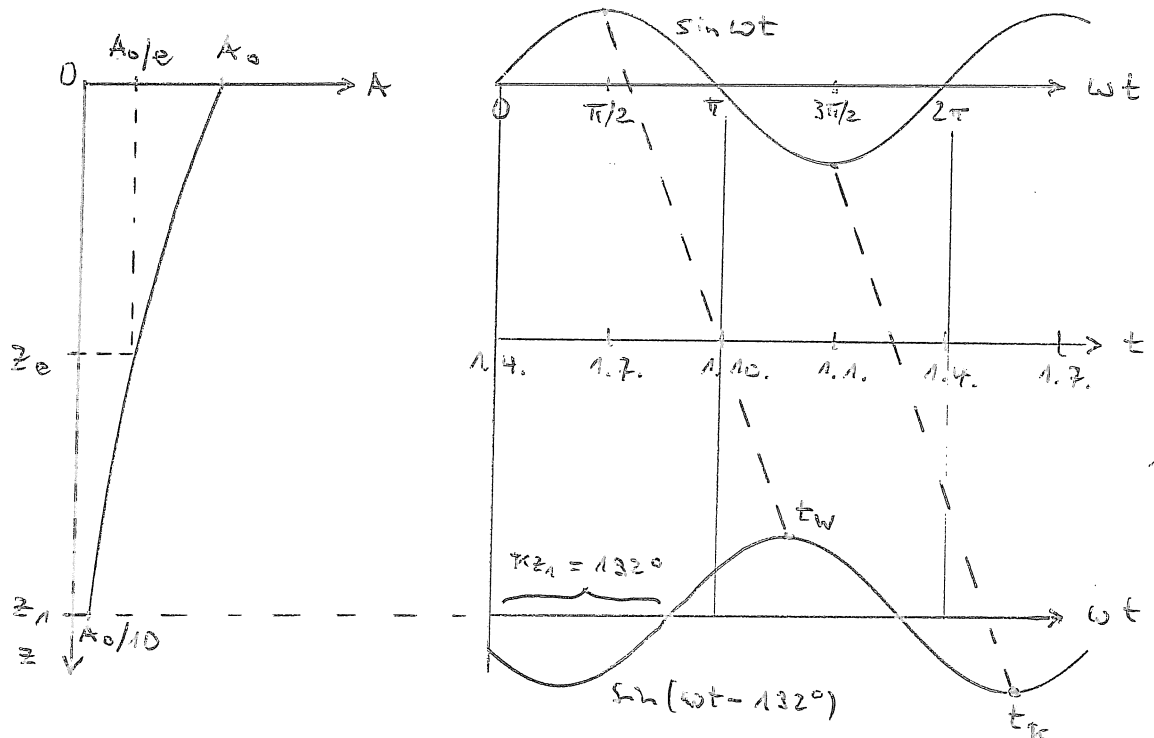
$$T_w^4 = T_k^4 + 2 J'_{res}/\sigma \quad \text{und} \quad J'_{res} = \sigma \frac{T_w^4 - T_k^4}{2}$$

Der resultierende Fluss wird durch das Einfügen der "wärmeabschirmenden" dritten Platte gegenüber dem ursprünglichen Fluss halbiert. Die Temperatur der abschirmenden Platte folgt aus obigen Gleichungen zu

$$T_m^4 = \frac{T_w^4 + T_k^4}{2}$$

### 10.9 Temperaturschwankungen im Erdboden

Gemäß des Lösungsansatzes (3) besteht  $T(z,t)$  aus dem konstanten Glied  $T_0$ , der Amplitude  $A = \Delta T e^{-kz}$  und der Phase  $\sin(\omega t - kz)$ . Die Temperaturvariation dringt also in den Boden exponentiell gedämpft ein sowie mit einer z-abhängigen Phasenverschiebung  $\phi = kz$ :



Im rechten Diagramm haben wir das Maximum der Temperatur an der Erdoberfläche auf den 1. Juli gelegt, das Minimum auf den 1. Januar.

In der Tiefe  $z$  erhält man die entsprechende Variation, indem man die Phasenverschiebung  $kz$  berechnet (s. Gl. (3) und Aufgabe b)).

- a) Die Eindringtiefe  $z_e$  ergibt sich aus dem Amplitudenverhältnis:

$$\frac{T(z_e, t) - T_0}{T(0, t) - T_0} = \frac{1}{e} \quad \text{bzw.} \quad \frac{e^{-kz_e}}{e^{-k \cdot 0}} = e^{-kz_e} = e^{-1}$$

zu  $z_e = 1/k$ . Mit  $\omega = 2\pi/(31,5 \cdot 10^6 \text{ s}) = 2,00 \cdot 10^{-7} / \text{s}$  und mit

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2D_T}} = \sqrt{\frac{2,00 \cdot 10^{-7} / \text{s}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}}} = 0,447 / \text{m}.$$

wird  $z_e = 2,23 \text{ m}$ .

- b) Die "1 K-Tiefe"  $z_1$  ergibt sich ganz ähnlich:

$$\frac{T(z_1, t)}{T(0, t)} = \frac{1}{10}, \quad e^{-kz_1} = 0,1, \quad z_1 = -\frac{1}{k} \ln 0,1 = 5,15 \text{ m}.$$

Die Phasenverschiebung in dieser Tiefe beträgt  $kz_1 = 0,447 \text{ m}^{-1} \cdot 5,15 \text{ m} = 2,30 \text{ rad} = 132^\circ$ .

- c) Zur Berechnung der Zeit  $t_w$  in der Tiefe  $z_1$  suchen wir die Stelle auf, bei der  $\sin(\omega t - kz)$  sein erstes Maximum hat. Dieses lag für  $z=0$  bei  $\omega t = \pi/2$ . Für  $z_1$  liegt es bei  $(\omega t_w - kz_1) = \pi/2$  (s. Skizze), das heißt, bei  $\omega t = \pi/2 + kz_1 = 90^\circ + 132^\circ = 222^\circ$ . Die entsprechende Zeit beträgt  $t_w = (\pi/2 + kz_1)/\omega$ . Einsetzen der Zahlen liefert

$$t_w = \frac{\pi/2 + 2,30}{2,00 \cdot 10^{-7} / \text{s}} = 1,94 \cdot 10^7 \text{ s} = 225 \text{ d}.$$

Das entspricht 7,4 Monaten. Die Zeit zählt vom Punkt ab, bei dem  $\sin \omega t = 0$  ist, und das ist entsprechend obiger Skizze der 1. April. 7,3 Monate danach ist der 10. November, also 4,3 Monate nach dem Sommermaximum an der Oberfläche (am 1.7.).

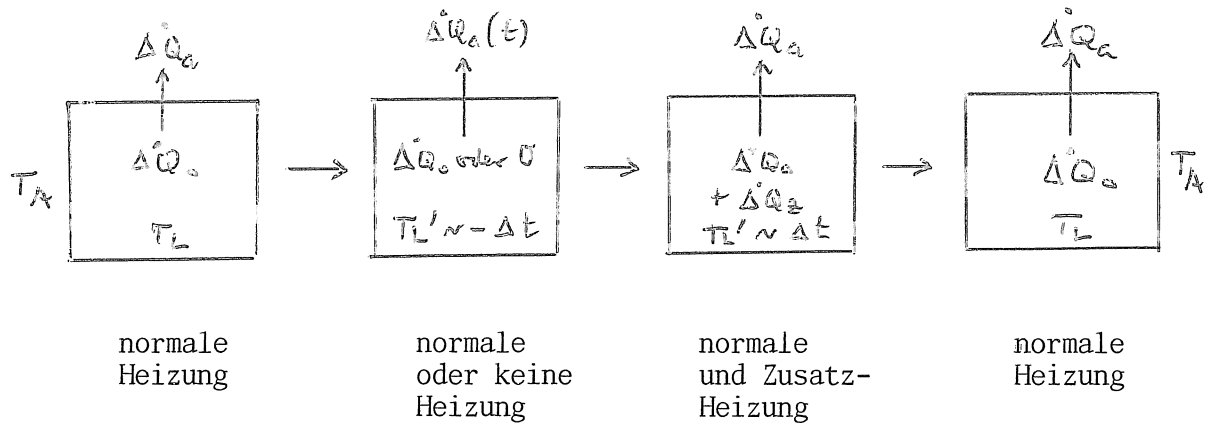
- d) Zur Berechnung der Zeit  $t_k$  suchen wir in ähnlicher Weise die Stelle auf, bei der  $\sin \omega t$  sein erstes Minimum hat, also  $3\pi/2$  an der Oberfläche. Dann ergibt sich  $(\omega t_k - kz_1) = 3\pi/2$  bzw.  $t_k = (3\pi/2 + kz_1)/\omega$ . In Zahlen erhält man

$$t_k = \frac{3\pi/2 + 2,30}{2,00 \cdot 10^{-7} / \text{s}} = 3,51 \cdot 10^7 \text{ s} = 406 \text{ d}.$$

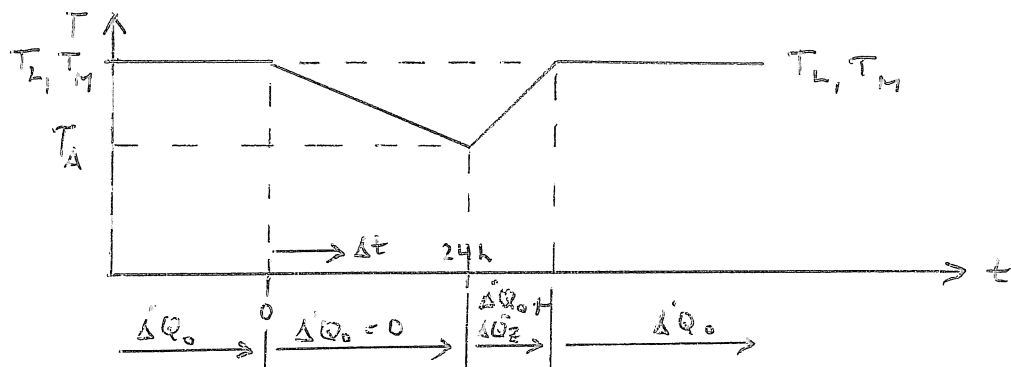
Das entspricht 13,3 Monaten, also vom 1. April an gerechnet dem 10. Mai des folgenden Jahres. Das sind 4,3 Monate nach dem Winterminimum an der Oberfläche.

### 10.10 Heizung sparen

Der Vorgang stellt sich folgendermaßen dar:



a) Der Temperaturverlauf sieht folgendermaßen aus:



Im stationären Betrieb ist die innere Wärmeleistung  $\Delta \dot{Q}_0$  gleich der nach außen abgeführten  $\Delta \dot{Q}_a$ . Nach Gl. (10.2) gilt

$$\Delta \dot{Q}_a = \frac{\lambda A (T_L - T_A)}{\Delta x} = \frac{\Delta Q_a}{\Delta t} ,$$

$$\Delta Q_0 = \frac{\lambda A}{\Delta x} (T_L - T_A) \Delta t .$$

Einsetzen der Zahlen liefert

$$\Delta Q_0 = \frac{0,87 \text{ W/(m.K)} \cdot 220 \text{ m}^2}{0,3 \text{ m}} (25-0) \text{ K} \cdot 24 \text{ h} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = 1,38 \cdot 10^9 \text{ J} = 383 \text{ kWh} .$$

Das ist die Energie, die dem Haus in 24 h zugeführt werden muss, um die Innentemperatur ständig aufrecht zu erhalten.

Nun berechnen wir die Energie, welche Innenluft und Mauer zugeführt werden muss, um sie nach Abkühlung auf  $T_A$  wieder auf  $T_L$  bzw.  $T_M$  zu bringen. Dafür gilt die Kalorimetergleichung  $\Delta Q = mc \Delta T$ , also für die Luft

$$\Delta Q_L = M_L c_L (T_L - T_A) = 388 \text{ kg} \cdot 722 \text{ J/(kg.K)} \cdot 25 \text{ K} = 7,00 \cdot 10^6 \text{ J} ,$$

und für die Mauer

$$\Delta Q_M = M_M c_M (T_M - T_A) = 6,6 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot 930 \text{ J/(kg K)} \cdot 15 \text{ K} = 9,21 \cdot 10^8 \text{ J}.$$

Die gesamte Zufuhr beträgt dann

$$\Delta Q_Z = \Delta Q_L + \Delta Q_M = (7,50 \cdot 10^8 + 9,21 \cdot 10^8) \text{ J} = 1,671 \cdot 10^9 \text{ J} = 464,2 \text{ kWh}.$$

Das ist weniger als die Zufuhr bei permanenter Heizung während 24 h:

$\Delta Q_Z < \Delta Q_O$ . Daher trifft das Argument des Anbieters unter diesen Bedingungen nicht zu.

- b) Nun berechnen wir dasselbe für eine Abkühlzeit von 3 h auf  $T'_L = 15^\circ\text{C}$  und  $T'_M = 10^\circ\text{C}$ . Die Energie  $\Delta Q'_O$  für konstante Heizung ergibt sich wie in Aufgabe a):

$$\Delta Q'_O = \frac{0,87 \text{ W/(m K)} \cdot 220 \text{ m}^2}{0,2 \text{ m}} 25^\circ\text{C} \cdot 3 \text{ h} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = 4,72 \cdot 10^8 \text{ J} = 131,1 \text{ kWh}.$$

Die Energie zum Aufheizen von  $T'_L$  und  $T'_M$  auf  $T_L$  und  $T_M$  ist, ähnlich wie bei a):

$$\Delta Q'_L = 388 \text{ kg} \cdot 720 \text{ J/(kg K)} \cdot (25 - 15) \text{ K} = 2,80 \cdot 10^6 \text{ J},$$

$$\Delta Q'_M = 6,6 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot 930 \text{ J/(kg K)} \cdot (15 - 10) \text{ K} = 3,07 \cdot 10^8 \text{ J},$$

$$\Delta Q'_Z = \Delta Q'_L + \Delta Q'_M = 3,1 \cdot 10^8 \text{ J} = 86,1 \text{ kWh}.$$

Damit erhalten wir  $\Delta Q'_O < \Delta Q'_Z$ , und das Argument des Anbieters trifft unter diesen Bedingungen zu. Man darf die Heizung also nicht zu lange abdrehen bzw. die Temperaturen nicht zu stark sinken lassen um den Vorteil zu nutzen.

- c) Nun berechnen wir die Zeit  $\Delta t^*$ , nach welcher  $\Delta Q_O = \Delta Q_Z$  wird. Dann sei  $T_L$  auf  $T_L^*$  gesunken und  $T_M$  auf  $T_M^*$ . Es gilt

$$\Delta Q_O^* = \lambda A (T_L - T_L^*) \Delta t^* / \Delta x, \quad (*)$$

$$\Delta Q_L^* = M_L c_L (T_L - T_L^*),$$

$$\Delta Q_M^* = M_M c_M (T_M - T_M^*),$$

$$\Delta Q_Z^* = \Delta Q_L^* + \Delta Q_M^*.$$

Setzen wir  $\Delta Q_O^* = \Delta Q_Z^*$ , so erhalten wir eine Gleichung mit drei Unbekannten:  $\Delta t^*$ ,  $T_L^*$  und  $T_M^*$ . Die Größen  $T_L^*(\Delta t^*)$  und  $T_M^*(\Delta t^*)$  könnten nach Newtons Abkühlungsgesetz bestimmt werden ( $\Delta T \sim e^{-\alpha t}$ ). Das

ist aber langwierig und nur numerisch durchführbar. Wir geben daher diese Werte hier vor, z. B.  $T_L^* = 15^\circ\text{C}$  und  $T_M^* = 10^\circ\text{C}$ . Dann ist  $\Delta Q_Z^* = \Delta Q_Z' = 3,10 \cdot 10^8 \text{ J} = 86,1 \text{ kWh}$  wie bei Aufgabe b). Mit  $\Delta Q_O^* = \Delta Q_Z^*$  erhalten wir aus der Gleichung (\*)

$$\Delta t^* = \frac{\Delta Q_Z^* \cdot \Delta x}{\lambda A (T_L - T_L^*)}$$

in Zahlen

$$\Delta t^* = \frac{3,10 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot 0,3 \text{ m}}{0,87 \text{ J/(m}\cdot\text{s}\cdot\text{K)} \cdot 220 \text{ m}^2 (25 - 15) \text{ K}} = 4,86 \cdot 10^4 \text{ s} = 13,5 \text{ h.}$$

Wenn wir andererseits  $T_L^* = 10^\circ\text{C}$  und  $T_M^* = 5^\circ\text{C}$  als Minimaltemperaturen vorgeben, so wird

$$\Delta Q_L^* = 388 \text{ kg} \cdot 722 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)} \cdot 15 \text{ K} = 4,20 \cdot 10^6 \text{ J,}$$

$$\Delta Q_M^* = 6,6 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot 930 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)} \cdot 10 \text{ K} = 6,14 \cdot 10^8 \text{ J,}$$

$$\Delta Q_Z^* = \Delta Q_L^* + \Delta Q_M^* = 6,18 \cdot 10^8 \text{ J} = 172 \text{ kWh,}$$

$$\Delta t^* = \frac{6,18 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot 0,3 \text{ m}}{0,87 \text{ J/(m}\cdot\text{s}\cdot\text{K)} \cdot 220 \text{ m}^2 (25 - 10) \text{ K}} = 6,46 \cdot 10^4 \text{ s} = 17,9 \text{ h.}$$

### 10.11 Wärmetransport durch Mehrfachsichten

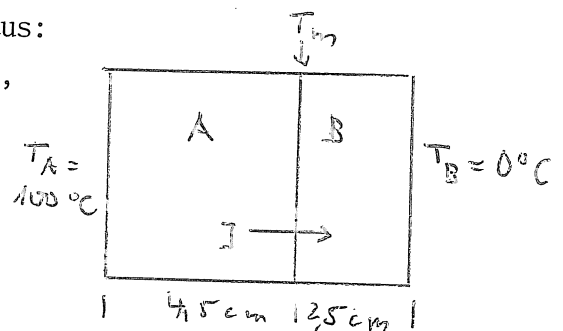
Die Anordnung sieht folgendermaßen aus:

a) Nach Gleichung (10.2),  $\vec{J}_Q = -\lambda \nabla T$ ,

gilt

$$J_A = -\lambda_A \frac{\Delta T_A}{d_A},$$

$$J_B = -\lambda_B \frac{\Delta T_B}{d_B}.$$



Im stationären Zustand muss  $J_A = J_B$  sein, also

$$\frac{\lambda_A}{d_A} (T_m - T_A) = \frac{\lambda_B}{d_B} (T_B - T_m).$$

Daraus folgt

$$T_m = \frac{(\lambda_A/d_A) T_A + (\lambda_B/d_B) T_B}{(\lambda_A/d_A) + (\lambda_B/d_B)}. \quad (*)$$

In Zahlen ergibt sich

$$\begin{aligned} T_m &= \frac{(70 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}) \cdot 4,5 \text{ cm} \cdot 373 \text{ K} + (200 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}) \cdot 2,5 \text{ cm} \cdot 273 \text{ K}}{(70 : 4,5 + 200 : 2,5) \text{ W/(m}\cdot\text{cm}\cdot\text{K)}} = \\ &= 289 \text{ K} = 16^\circ\text{C.} \end{aligned}$$

b) Für den stationären Fluss gilt

$$J_{sk} = J_A = -\frac{\lambda_A}{d_A} (T_m - T_A) = \frac{-75 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}}{4,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}} (289 - 373) \text{ K} = 131 \frac{\text{KW}}{\text{m}^2}.$$

Natürlich gilt auch  $J_{st} = J_B$ .

c) Setzt man  $T_m$  aus Gleichung (\*) in  $J_A$  ein, so folgt

$$\begin{aligned} J_A &= \frac{\lambda_A}{d_A} \left( T_A - \frac{(\lambda_A/d_A) T_A + (\lambda_B/d_B) T_B}{(\lambda_A/d_A) + (\lambda_B/d_B)} \right) = \\ &= (T_A - T_B) \frac{(\lambda_A/d_A) \cdot (\lambda_B/d_B)}{(\lambda_A/d_A) + (\lambda_B/d_B)}. \end{aligned}$$

Daran sieht man, dass  $J$  in  $\lambda_i$  und  $d_i$  symmetrisch ist, aber in  $T_A$  und  $T_B$  antisymmetrisch. Die Stromdichte bleibt also beim Vertauschen der Außentemperaturen gleich, aber ihre Richtung dreht sich um.

## Aufgaben zu Kapitel 11

### 11.1 Debye-Temperatur

Vergleichen Sie die theoretischen Werte der Debye-Temperatur nach Gl. (11.115) mit den experimentellen für Cu, Ag und Au, die aus Abb. 11.51 zu entnehmen sind. Die Schallgeschwindigkeiten sind in dieser Reihenfolge 3133, 2340 und 1887 m/s, die Dichten 8,92, 10,49 und 19,32 g/cm<sup>3</sup>.

### 11.2 Wärmekapazitäten von Metallen bei tiefer Temperatur

Bei welcher Temperatur  $\tilde{T}$  sind Gitter- und Elektronenanteil der Wärmekapazität von Gold gleichgroß (s. Gl. (11.116) - (11.118))? Das Atomgewicht beträgt  $M_a = 197,0$  g/mol, die Dichte  $\rho = 19,32$  g/cm<sup>3</sup>, die "experimentelle" Debye-Temperatur nach Aufgabe 11.1  $\Theta_D = 168$  K.

### 11.3 Kompressibilität des Van-der-Waals-Gases

Berechnen Sie die isotherme Kompressibilität eines Van-der-Waals-Gases. Prüfen Sie, wie sie sich am kritischen Punkt verhält und wie sie in seiner Nähe von der Temperatur abhängt.

### 11.4 Wärmeausdehnung des Van-der-Waals-Gases

Berechnen Sie den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines Van-der-Waals-Gases und seinen Wert am kritischen Punkt. Verwenden Sie für die partiellen Ableitungen einer Funktion  $z(x,y) \hat{=} V(T,P)$  das Reziprozitätstheorem  $(\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y = -1$  (s. Lehrbücher der Mathematik).

### 11.5 $C_p$ für ein Van-der-Waals-Gas \*

Berechnen Sie die Wärmekapazität bei konstantem Druck für ein Van-der-Waals-Gas. Leiten Sie zuerst einen allgemeinen Ausdruck für  $C_p(U,T,V,P) = (\partial Q / \partial T)_P$  her, indem Sie das totale Differenzial von  $U(T,V)$  in den ersten Hauptsatz einfügen. Dann entnehmen Sie  $C_V$  und die partiellen Differenzialquotienten von  $U(T,V)$  der Beziehung (11.39) sowie die Größe  $(\partial V / \partial T)_P = \alpha_P V$  dem Ergebnis der vorigen Aufgabe, nämlich

$$\alpha_P = \frac{R(V_m - b)V_m^2}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

Machen Sie eine Näherung für  $V_m \gg b$  und  $a \ll V_m TR$ . Berechnen Sie dann  $C_P - C_V$ ,  $C_P$  und  $\gamma = C_P / C_V$  (s. Gl. (11.43)) für das reale Gas.

### 11.6 Innere Energie des Van-der-Waals-Gases

Leiten Sie die Gleichung (11.39) anhand folgender Überlegung her:

Ein Mol eines realen Gases befinde sich in einem sehr großen Volumen ( $V \rightarrow \infty$ ) bei  $T=0$ . Lassen Sie das Gas sich durch die anziehenden Molekularkräfte auf  $V_m$  zusammenziehen. Dabei wird an einem Stempel, der das Gas in  $V$  begrenzt, die Arbeit  $\Delta W'$  geleistet ( $\Delta W = -\Delta W' < 0$ ). Dann erwärmen Sie das Gas bei konstantem Volumen durch Kopplung an ein T-Reservoir auf die Temperatur  $T$ . Dabei wird dem Gas die Wärme  $\Delta Q$  zugeführt. Die Summe aus  $\Delta W$  und  $\Delta Q$  ergibt  $U^{\text{mol}}$  in Gl. (11.39). Skizzieren Sie den Weg des Gases in einem U-V-Diagramm.

### 11.7 Inversionskurve \*

Berechnen Sie die Gleichung  $P_i(T_i)$  der Inversionskurve (11.58a) eines Van-der-Waals-Gases, ausgehend von Gl. (11.51), und bestimmen Sie ihre Nullstellen und ihr Maximum. Verwenden Sie den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus Aufgabe 11.4:

$$\alpha_P = \frac{R(V_m - b)V_m^2}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}$$

### 11.8 Virialkoeffizient B(T)

- a) Berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten  $B(T)$  (Gl. (11.13)) für das Lennard-Jones-Potenzial  $\varphi(r)$  (Gl. (11.9)). Um das Integral in Gl. (11.13) zu lösen machen Sie folgende Vereinfachungen (vgl. Abb. 11.5):  $|\varphi| \ll kT$  im Bereich  $r > \sigma$  und  $\varphi \gg kT$  im Bereich  $r < \sigma$ .
- b) Setzen Sie Zahlenwerte für Argon in das Ergebnis ein, die aus Abb. 11.8a entnommen werden können, und prüfen Sie, ob das Ergebnis mit der experimentellen Kurve übereinstimmt.

### 11.9 Weiss'sche Molekularfeldtheorie \*

Leiten Sie die Gleichungen (11.79) und (11.80) für die Curie-Temperatur  $T_C$  und für die Anfangssuszeptibilität oberhalb  $T_C$  nach den im Text enthaltenen Angaben her.



## Lösungen zu Kapitel 11

### 11.1 Debye-Temperatur

Die Gleichung (11.115) lautet  $\Theta_D = \frac{h v_s}{k} \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}$ .

Wir ersetzen  $N/V$  durch  $N_A/V_m$  und das Molvolumen  $V_m$  durch  $M_a/\rho$ .

Die Atommassen  $M_a$  von Cu, Ag und Au sind 63,5, 107,9 und 197,0 g/mol.

Das ergibt für  $V_m$  mit den in der Aufgabe genannten Dichten in der gleichen Reihenfolge  $V_m = (7,12, 10,29 \text{ und } 10,20) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

Damit werden die "theoretischen" Debye-Temperaturen

$$\text{für Cu } \Theta_D = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3123 \text{ m/s}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \left( \frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}}{4\pi \cdot 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}} \right)^{1/3} = 410 \text{ K},$$

$$\text{für Ag } \Theta_D = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2340 \text{ m/s}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \left( \frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}}{4\pi \cdot 10,29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}} \right)^{1/3} = 271 \text{ K},$$

$$\text{und für Au } \Theta_D = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 1837 \text{ m/s}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \left( \frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}}{4\pi \cdot 10,20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}} \right)^{1/3} = 219 \text{ K}.$$

Die "experimentellen" Werte erhält man aus den Steigungen ( $\alpha$ ) der Geraden in Abb. 11.51, die in Gl. (11.116) einzusetzen sind:

$$C_V^{\text{mol}} = \frac{12\pi^4 N_A k}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad \frac{C_V^{\text{mol}}}{T} = \frac{12\pi^4 R T^2}{5 \Theta_D^3} \equiv \alpha T^2.$$

Hieraus folgt

$$\Theta_D = \left( \frac{12\pi^4 R}{5\alpha} \right)^{1/3} = \left( \frac{1043}{\alpha} \right)^{1/3} \text{ K}.$$

Die Steigungen  $\alpha$  liest man aus Abb. 11.51 für Cu, Ag und Au in dieser Reihenfolge ab:  $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,7 \cdot 10^{-4}$  und  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol K}^4)$ . Eingesetzt in die obige Gleichung ergeben sich dann die "experimentellen" Debye-Temperaturen, für Cu 339 K, für Ag 225 K und für Au 168 K.

Diese Zahlen sind um 20 bis 30% kleiner als die oben errechneten "theoretischen". Eine Erklärung liegt wahrscheinlich in den Angaben für die Schallgeschwindigkeiten. Die in der Aufgabe genannten Werte stammen aus Ultraschallmessungen an Einkristallen. Die  $C_V$ -Messungen wurden dagegen an Vielkristallen durchgeführt. Doch gibt es auch noch andere Gründe für die Diskrepanz angesichts der vielen Näherungen, die bei der Herleitung der Gleichungen (11.115) und (11.116) gemacht wurden (s. Text nach Tab. 11.7 sowie Abb. 11.49 und 11.50).

### 11.2 Wärmekapazität von Metallen bei tiefer Temperatur

Der Gitteranteil ist nach Gl. (11.116)

$$C_{V, \text{Gel}} = \frac{12 \pi^4}{5} Nk \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3,$$

der elektronische Anteil nach Gl. (11.117) und (11.118)

$$C_{V, \text{el}} = \tilde{\gamma} T = \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{V^{2/3} N_{\text{el}}^{1/3} m_{\text{el}} k^2}{\hbar^2} T.$$

Gleichsetzen beider Ausdrücke liefert für  $\tilde{T}$

$$\tilde{T}^2 = \frac{5 (\pi/2)^{2/3} V^{2/3} N_{\text{el}}^{1/3} m_{\text{el}} k \Theta_D^3}{12 \pi^4 N \hbar^2}.$$

Wir betrachten ein Mol Au mit je einem Leitungselektron pro Atom.

Dann wird  $N = N_{\text{el}} = N_A = 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}$  und

$$V = V_m = \frac{M_A}{\rho} = \frac{197,0 \text{ g/mol}}{19,32 \text{ g/cm}^3} = 10,20 \text{ cm}^3 / \text{mol}.$$

Damit ergibt sich

$$\tilde{T}^2 = \left( \frac{\pi V_m}{3 N_A} \right)^{2/3} \frac{5 m_{\text{el}} k \Theta_D^3}{12 \pi^4 \hbar^2}.$$

Die Elektronenmasse ist  $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ . Setzt man alle Zahlen ein, so folgt

$$\tilde{T}^2 = 1,57 \text{ K}^2$$

und  $\tilde{T} = 1,25 \text{ K}$ . Das stimmt mit der Abb. 11.51 annähernd überein.

### 11.3 Kompressibilität des Van-der-Waals-Gases

Die Gleichung (11.22b) lautet

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

Differenziert man nach  $V_m$ , so folgt daraus

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = - \frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

und

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = \left[ \frac{2a}{V_m^3} - \frac{RT}{(V_m - b)^2} \right]^{-1}.$$

Die Kompressibilität ist definiert (s. Gl. (1.21)):  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  und lautet daher hier

$$\kappa_T = \left[ \frac{RT V_m}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^2} \right]^{-1}. \quad (*)$$

Am kritischen Punkt gilt nach Gl. (11.25)  $T_c = 8a/(27Rb)$  und  $V_{m,c} = 3b$ .  
Setzt man das für  $T$  und  $V_m$  in die letzte Gleichung ein, so folgt

$$K_T = \left[ \frac{R \cdot 8a/(27Rb) \cdot 3b}{(3b-b)^2} - \frac{2a}{(3b)^3} \right]^{-1} = \dots = \left[ \frac{2a-2a}{9} \right]^{-1} \rightarrow 0^{-1}.$$

Das heißt,  $K_T$  divergiert bei  $T_c$ .

Um das Verhalten in der Nähe von  $T_c$  zu erkennen, setzen wir in der Gleichung (\*)  $V_{m,c} = 3b$  und  $a = 27RbT_c/8$  aus Gl. (11.25) ein:

$$K_T = \left[ \frac{RT \cdot 3b}{(3b-b)^2} - \frac{2 \cdot 27RbT_c/8}{8 \cdot 9b^2} \right]^{-1} = \dots = \left[ \frac{3R(T-T_c)}{4b} \right]^{-1} = \frac{4b/3R}{T-T_c}.$$

Dieser Ausdruck divergiert mit Annäherung an  $T_c$  linear.

#### 11.4 Wärmeausdehnung des Van-der-Waals-Gases

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist definiert nach Gl. (1.20):

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Die Größe  $(\partial V / \partial T)_p$  ist bei Verwendung des Reziprozitätstheorems gleich

$$-\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{bzw.} \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Die partiellen Ableitungen von  $p$  berechnen wir aus Gl. (11.22b),  
 $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b} \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left[ -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right]^{-1}.$$

Damit folgt

$$\alpha_p = - \frac{R}{V_m(V_m - b)} \left[ -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right]^{-1} = \frac{R(V_m - b)V_m^2}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}. \quad (*)$$

Hier setzen wir  $V_{m,c} = 3b$  ein und ersetzen  $a$  durch  $27RbT_c/8$  (s. Gl. (11.25a)):

$$\alpha_p(T) = \frac{R \cdot 2b \cdot (3b)^2}{RT(3b)^3 - (27RbT_c/8)(2b)^2} = \frac{2/3}{T - T_c}.$$

Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  divergiert also am kritischen Punkt linear für  $T \rightarrow T_c$ . Dass  $\alpha_p$  beim realen Gas größer ist als beim idealen sieht man, wenn man die Gleichung (\*) etwas umformt:

$$\alpha_p = \frac{1}{\frac{RTV_m^2}{RV_m^2(V_m - b)} - \frac{2a(V_m - b)^2}{RV_m^2(V_m - b)}} = \left[ \frac{TV_m}{V_m - b} - \frac{2a(V_m - b)}{RV_m^2} \right]^{-1}.$$

Mit der Näherung  $V_m \gg b$  wird das zu  $\alpha_p = (T - 2a/(RV_m))^{-1}$  und damit größer als  $\alpha_{p,ideal} = 1/T$ , weil beim realen Gas Arbeit gegen die anziehenden Kräfte ("a") geleistet werden muss.

### 11.5 $C_p$ für ein Van-der-Waals-Gas

Der erste Hauptsatz lautet  $dQ = dU + P dV$ . Für  $dU(T, V)$  gilt

$$dU(T, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

und somit

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

sowie

$$\frac{dQ}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT}$$

und

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (*)$$

Die drei hier vorkommenden Differenzialquotienten erhalten wir pro Mol folgendermaßen:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V^{\text{mol}} \quad \text{aus Gl. (11.39),}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} \quad \text{aus Gl. (11.37) und}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha_P V = \frac{R V_m^3 (V_m - b)}{R T V_m^3 - 2a(V_m - b)^2} \quad (\text{s. Ausgabe 11.4}).$$

Dies alles in die Gleichung (\*) eingesetzt ergibt

$$C_p^{\text{mol}} = C_V^{\text{mol}} + \left[ \frac{a}{V_m^2} + P \right] \frac{R V_m^3 (V_m - b)}{R T V_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

Die eckige Klammer ist wegen Gl. (11.5b) gleich  $RT/(V_m - b)$ . Damit wird

$$C_p^{\text{mol}} - C_V^{\text{mol}} = \frac{R^2 T V_m^3 (V_m - b)}{R T V_m^3 (V_m - b) - 2a(V_m - b)^2} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V_m - b)^2}{R T V_m^3}}.$$

Mit  $V_m \gg b$  wird daraus

$$C_p^{\text{mol}} - C_V^{\text{mol}} \approx \frac{R}{1 - \frac{2a}{R T V_m}}.$$

Entwicklung des Nenners für  $a \ll V_m RT$  (aus Gl. (11.5) für  $P V_m \approx RT$ ) liefert

$$C_p^{\text{mol}} - C_V^{\text{mol}} \approx R \left( 1 - \frac{2a}{R T V_m} \right).$$

$C_V^{\text{mol}}$  ist gemäß Gl. (11.39) gleich  $C_{V,\text{ideal}}^{\text{mol}} = (f/2)R$ , also

$$C_p^{\text{mol}} \approx \frac{f}{2}R + R + \frac{2a}{TV_m}$$

Für  $\gamma = C_p/C_V$  erhalten wir dann

$$\gamma_{\text{real}} = \frac{(f+2)/2 \cdot R}{f/2 \cdot R} + \frac{2a}{TV_m C_V^{\text{mol}}} = \frac{f+2}{f} + \frac{2a}{TV_m C_V^{\text{mol}}}$$

$(f+2)/f$  ist nach Gl. (1.53) gleich  $\gamma_{\text{ideal}}$ , und somit wird

$$\gamma_{\text{real}} = \gamma_{\text{ideal}} + \frac{2a}{TV_m C_V^{\text{mol}}}$$

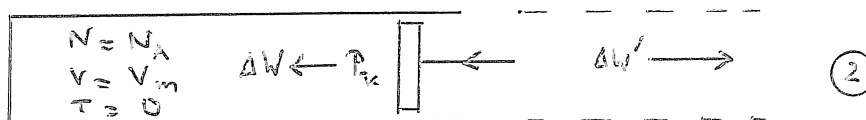
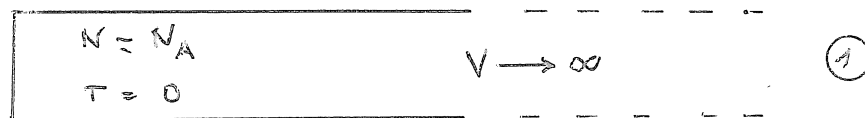
Wenn man noch  $T = PV_m/R$  wie beim idealen Gas einführt, so folgt

$$\gamma_{\text{real}} \approx \gamma_{\text{ideal}} + \frac{2aR}{pV_m C_V^{\text{mol}}}$$

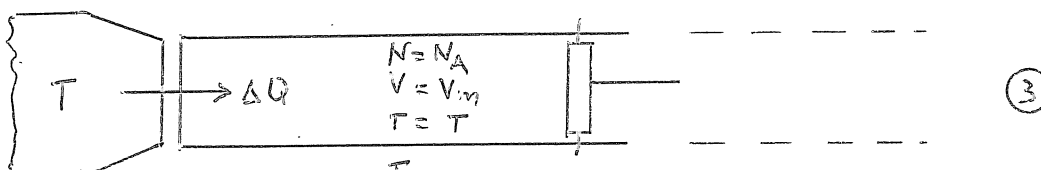
Das ist identisch mit Gl. (11.43). Die Wärmekapazität bei konstantem Druck und damit  $\gamma$  ist beim realen Gas größer als beim idealen, weil Arbeit gegen die anziehenden Molekularkräfte ("a") geleistet werden muss. Der Gewinn infolge der abstoßenden Kräfte ("b") ist viel kleiner, und wir hatten ihn durch die Näherung  $V_m \gg b$  schon weggelassen. Wie zu erwarten, ist  $C_V$  beim idealen und beim realen Gas gleich, weil sich bei konstantem Volumen die Kräfte zwischen den Molekülen nicht ändern.

### 11.6 Inner Energie des Van-der-Waals-Gases

Skizze des Versuchs ( $P_k$  aus Gl. (11.8)):



$$\Delta W = \int_{\infty}^{V_m} P_k dV \approx \int_{\infty}^{V_m} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V_m} (< 0)$$

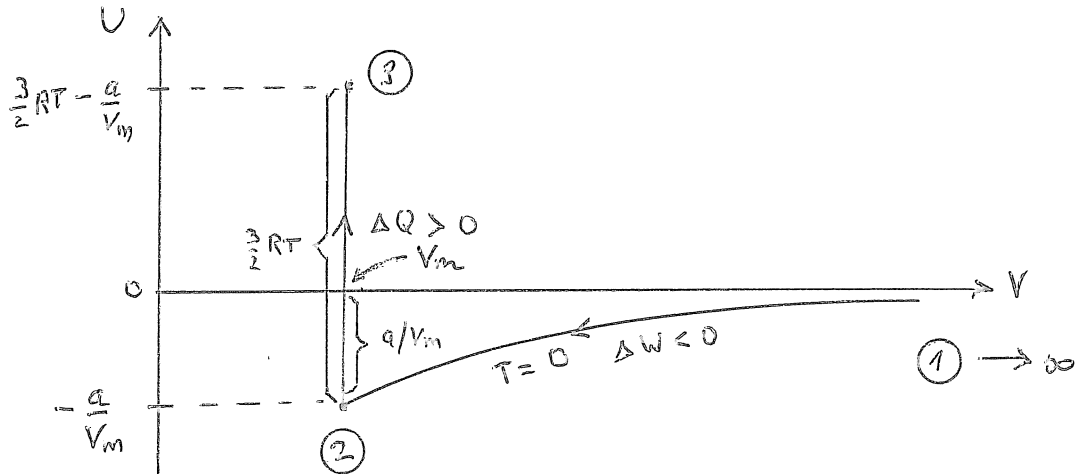


$$\Delta Q = \int_0^T C_V^{\text{mol}} dT = \frac{f}{2}RT (> 0)$$

Die Addition von  $\Delta Q$  und  $\Delta W$  ergibt

$$U_{g21} = \Delta Q + \Delta W = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{V_m}, \text{ das hei\ss t Gl. (11.39).}$$

Der Verlauf des Versuchs stellt sich folgenderma\ss en dar:



### 11.7 Inversionskurve

Die Gleichung (11.51) lautet  $\mu_{JT} = V(\alpha_p T - 1)/C_p$ . Auf der Inversionskurve ist  $\mu_{JT} = 0$ , also  $\alpha_p T = 1$ . In diese Gleichung setzen wir die angegebene Beziehung für  $\alpha_p$  ein und erhalten

$$\frac{RT}{RTV_m/(V_m - b) - 2a/V_m + 2ab/V_m^2} = 1$$

Diese Gleichung lösen wir nach T auf:

$$T_i(V_m) = \frac{2a(V_m - b)^2}{RbV_m^2} = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^2$$

und hieraus

$$V_m(T_i) = \frac{b}{1 - (RbT_i/(2a))^{1/2}}$$

Das Ergebnis setzen wir für  $V_m$  in die Van-der-Waals-Gleichung (11.22b) ein:

$$P_i(T_i) = \frac{RT_i}{\frac{b}{1 - \sqrt{RbT_i/(2a)}} - b} - \frac{a}{\left(\frac{b}{1 - \sqrt{RbT_i/(2a)}}\right)^2}$$

Das formulieren wir um und erhalten schließlich eine übersichtlichere Gleichung der Inversionskurve:

$$P_i(T_i) = \frac{4a}{b^2} \sqrt{\frac{RbT_i}{2a}} - \frac{3RT_i}{2b} - \frac{a}{b^2}$$

Das entspricht der Gleichung (11.58a).

Die Nullstellen erhalten wir durch Nullsetzen der rechten Seite:

$$T_{i,1} = \frac{2a}{Rb} \quad , \quad T_{i,2} = \frac{2a}{9Rb}$$

Das Maximum ergibt sich aus  $\partial P_i(T_i)/\partial T_i = 0$ :

$$T_{i,max} = \frac{8a}{9Rb} \quad , \quad P_{i,max} = \frac{a}{3b^2}$$

### 11.8 Virialkoeffizient

a) Den Ausdruck (11.13),

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty r^2 (e^{-\phi(r)/(kT)} - 1) dr$$

zerlegen wir in zwei Teile für  $\sigma \lesseqgtr 0$ :

$$B(T) = -2\pi N_A [B_1(T) + B_2(T)] \quad \text{gemäß} \quad \int_0^\sigma \text{ und } \int_\sigma^\infty$$

Für  $B_1$  machen wir die Näherung  $\phi \gg kT$  bzw.  $e^{-\phi/(kT)} \ll 1$  und erhalten

$$B_1(T) = - \int_0^\sigma r^2 dr = - \frac{\sigma^3}{3}$$

$B_1$  hängt also in dieser Näherung nicht von  $T$  ab. Für  $B_2$  bzw.  $\phi \ll kT$  wird  $e^{-\phi/(kT)} \approx 1 - \phi/(kT)$  und wir erhalten

$$\begin{aligned} B_2(T) &= - \int_\sigma^\infty r^2 \frac{\phi(r)}{kT} dr = - \frac{\epsilon}{kT} \int_\sigma^\infty \left( \frac{r_0^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{r_0^6}{r^6} \right) dr = \\ &= - \frac{\epsilon}{kT} \left[ r_0^{12} \left( \frac{-1}{9r^9} \right) - 2r_0^6 \left( \frac{-1}{3r^3} \right) \right]_\sigma^\infty = - \frac{\epsilon}{kT} \left[ \frac{r_0^{12}}{9\sigma^9} - 2 \frac{r_0^6}{3\sigma^3} \right] \end{aligned}$$

Nun ersetzen wir  $r_0$  durch  $\sigma$  (s. Legende zu Abb. 11.5),  $r_0 = 2^{1/6}\sigma = 1,12\sigma$ :

$$B_2(T) = - \frac{\epsilon}{kT} \left( \frac{4\sigma^{12}}{9\sigma^9} - \frac{4\sigma^6}{3\sigma^3} \right) = \frac{\epsilon}{kT} \cdot \frac{8\sigma^3}{9}$$

Damit wird

$$B(T) = -2\pi N_A \left( -\frac{\sigma^3}{3} + \frac{8\epsilon\sigma^3}{9kT} \right) = 2\pi N_A \sigma^3 \left( \frac{1}{3} - \frac{8\epsilon}{9kT} \right)$$

b) Aus Abb. 11.8a entnehmen wir für Argon  $r_0 = 3,86 \text{ \AA} = 3,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  und  $\epsilon = -0,0105 \text{ eV} = 1,68 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Mit  $\sigma = r_0/2^{1/6} = 0,89 r_0 = 3,44 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  wird

$$\begin{aligned} B(293 \text{ K}) &= 2\pi \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol} \cdot (3,44 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 \left( \frac{1}{3} - \frac{8 \cdot 1,68 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{9 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}} \right) = \\ &= -5,55 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Das stimmt größenordnungsmäßig mit der Kurve in Abb. 11.8a und mit den Messwerten überein. Der Nulldurchgang von  $B(T)$  wird erreicht für  $\mathcal{E}/(kT) = 3/8$  bzw.

$$T = \frac{8\mathcal{E}}{3k} = \frac{8 \cdot 1,68 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = 325 \text{ K},$$

was ebenfalls in Abb. 11.8a bestätigt wird.

### 11.9 Weiss'sche Molekularfeldtheorie

Um die Gleichung (11.79) zu erhalten setzen wir die Anfangssteigung ( $\alpha' \rightarrow 0$ ) der Brillouin-Funktion (11.78) gleich der Steigung der Geraden (11.77). Die Anfangssteigung der Brillouin-Funktion,

$$\left( \frac{\partial \mathcal{B}_J(\alpha')}{\partial \alpha'} \right)_{\alpha' \rightarrow 0} = \left( \frac{\partial M(\alpha')}{M_s \cdot \partial \alpha'} \right)_{\alpha' \rightarrow 0} = \frac{J+1}{3J} \quad \text{ergibt sich}$$

aus der Reihenentwicklung von  $\mathcal{B}_J(\alpha')$  für  $\coth x \approx 1/x + x/3$  und Differenzieren derselben nach  $\alpha'$ . Die Steigung von (11.77) ist

$$\frac{\partial M(\alpha')}{M_s \cdot \partial \alpha'} = \frac{kT}{\mu W M_s}.$$

Gleichsetzen beider Steigungen liefert für  $T_C$

$$\frac{J+1}{3J} = \frac{kT_C}{\mu W M_s}.$$

Hier ersetzen wir noch  $\mu$  nach Gl. (11.64) durch  $M_s V/N$  und erhalten

$$T_C = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{W M_s^2}{k(N/V)},$$

also die Gleichung (11.79).

Um (11.80) zu beweisen, suchen wir einen Ausdruck für  $M(\alpha') = f(T, T_C, W)$ . Dazu berechnen wir zunächst  $M(\alpha')$  aus der Reihenentwicklung von  $\mathcal{B}_J(\alpha')$  für kleine  $\alpha'$  nämlich  $\mathcal{B}_J(\alpha') = (J+1)\alpha'/(3J)$  (s. o.). Dann setzen wir für  $\alpha'$  die Gl. (11.74),  $\mu(B_a + WM)/(kT)$ , ein:

$$\frac{M(\alpha')}{M_s} = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu}{kT} (B_a + WM(\alpha')).$$

Hieraus erhalten wir

$$M(\alpha') \left( 1 - \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu W M_s}{kT} \right) = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu M_s}{kT} B_a.$$

Hier setzen wir wieder  $\mu = M_s V/N$  aus Gl. (11.64) ein:

$$M(\alpha') \left( 1 - \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{W M_s^2}{kT(N/V)} \right) = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{M_s^2}{kT(N/V)} B_a.$$



Nun erkennen wir, wenn wir Glück haben, in dem Faktor

$$\frac{\partial f_1}{\partial T} = \frac{W M_s^2}{k (N/V)}$$

den oben abgeleiteten Ausdruck für  $T_C$ . Damit ergibt sich

$$M(\alpha') \left(1 - \frac{T_C}{T}\right) = \frac{T_C}{W T} B_a \quad \text{bzw.} \quad M(\alpha') = \frac{T_C}{W (T - T_C)} B_a.$$

Um die Anfangssuszeptibilität  $\chi_a = (\partial M / \partial H)_{H \rightarrow 0} = \mu_0 (\partial M / \partial B_a)_{B_a \rightarrow 0}$  zu erhalten, differenzieren wir das nach  $B_a$ :

$$\chi_a = \frac{\mu_0}{W} \cdot \frac{T_C}{T - T_C}.$$

Das ist die Gleichung (11.80).

## Aufgaben zu Kapitel 12

=====

### 12.1 Wärmekapazität bei konstantem Druck

Benutzen Sie die Definition der Enthalpie um  $C_p$  als Funktion der Entropie bei konstanter Teilchenzahl zu erhalten.

### 12.2 Chemisches Potenzial des Einstein-Kristalls

Berechnen Sie das chemische Potenzial eines idealen Einstein-Kristalls und betrachten Sie die beiden Grenzfälle hoher und tiefer Temperatur anhand eines Zahlenbeispiels.

### 12.3 Höhenabhängigkeit des chemischen Potenzials

- Berechnen Sie das "gravito-chemische" Potenzial eines einatomigen idealen Gases in der niedrigen Erdatmosphäre ( $\epsilon_{\text{pot}} = mgz$  für ein Molekül). Gehen Sie von der Gleichung (5.9) aus.
- Aus der Raumfahrttechnik: Betrachten Sie zwei mit Helium gefüllte Behälter von gleichem Volumen, gleicher Temperatur und gleichem Druck in um  $z$  verschiedener Höhe. Wenn zwischen beiden eine Verbindungsleitung geöffnet wird, wieviel Atome werden in welcher Richtung wandern?

### 12.4 Thermodynamische Potenziale von Argongas

Berechnen Sie die Größen  $U$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $TS$  und  $PV$  sowie die Massenergie und die Gravitations-Selbstenergie von einem Mol Argon bei NPT-Bedingungen ( $m_a = 6,63 \cdot 10^{-26}$  kg).

### 12.5 Temperatur- und Druckabhängigkeit der freien Enthalpie

Zeichnen Sie qualitativ den Verlauf  $G(T)_{P,N}$  und  $G(P)_{T,N}$  für einen reinen Stoff im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand.

### 12.6 Freie Enthalpie von Wasser

Um wieviel ändert sich  $G$  von flüssigem Wasser, wenn man es bei Normaldruck von 20° auf 30 °C erwärmt? Die Entropie beträgt 70 J/(K mol). Welchen Druck muss man ausüben um diese  $G$ -Änderung zu kompensieren?

### 12.7 Maxwell-Beziehungen bei $T \rightarrow 0$

Zeigen Sie mit Hilfe einer Maxwell-Beziehung und unter Verwendung des erweiterten dritten Hauptsatzes aus Abschn. 5.8.2, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient für  $T \rightarrow 0$  verschwindet.

12.8 Zustandssumme und Entropie für ein ideales Gas

Zeigen Sie, dass die Entropiebeziehung (12.53) für ein kanonisches System bei Verwendung der Zustandssumme (12.45) mit derjenigen (5.10) für ein mikrokanonisches System übereinstimmt.

12.9 Umkehrosmose

Dabei wirkt auf eine Pfeffersche Zelle (Abb.12.13) ein höherer Druck als der osmotische nach Gl. (12.103). Dann strömt Lösungsmittel aus der Zelle heraus in die reine Flüssigkeit. Die gelösten Moleküle bleiben in der Zelle zurück. Berechnen Sie, welche minimale Energie auf diesem Wege zur Entsalzung von  $1\text{ m}^3$  Meerwasser benötigt wird, das 3% NaCl enthält und eine Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  besitzt.

12.10 Osmotischer Druck

Prüfen Sie die Güte der Näherung (12.100) (Taylor-Entwicklung) für die Formulierung der Van't-Hoff-Gleichung (12.103). Schätzen Sie das Verhältnis vom dritten zum zweiten Entwicklungsglied für eine 0,1%ige wässrige Lösung bei Raumtemperatur. Die Kompressibilität von Wasser beträgt  $45 \cdot 10^{-6}/\text{bar}$ .

12.11 Siedepunktserhöhung beim Kochen

Um wieviel erhöht sich die Siedetemperatur  $T_s$  von 1 Liter Wasser beim Kochen unter Normaldruck, wenn man einen Esslöffel Kochsalz in das Wassergibt? Um wieviel kann man durch Hinzufügen eines Esslöffels Zucker die Siedetemperatur noch weiter erhöhen? Ist die Erhöhung  $\Delta T_s$  auf einem 5000 Meter hohen Berg bei  $T = -10^\circ\text{C}$  größer oder kleiner? Die Verdampfungswärme von Wasser beträgt  $2260\text{ kJ/kg}$ ; 1 Esslöffel Salz wiegt 30 g, ein Esslöffel Zucker 60 g.

12.12 Gibbs-Entropie

Eine schon von Boltzmann gefundene, aber erst von Gibbs näher begründete Entropiedefinition lautet  $S_G = -k \sum \mathcal{P}(s) \ln \mathcal{P}(s)$ . Dabei ist  $\mathcal{P}(s)$  die normierte Wahrscheinlichkeit des Quantenzustands  $s$ . Zeigen Sie, dass die Definition mit den bereits bekannten Ausdrücken für ein abgeschlossenes (mikrokanonisches) System und für ein solches im Wärmebad (ein kanonisches) übereinstimmt.

12.13 Thermische Ausdehnung unter verschiedenen Bedingungen \*

Leiten Sie Ausdrücke für die Größe  $(\partial T / \partial V)$  bei konstantem  $U$  und bei konstantem  $S$  sowie für  $(\partial T / \partial P)$  bei konstantem  $H$  her. Benutzen Sie das Reziprozitätstheorem der Differenzialrechnung für  $x = f(y, z)$ :  $(\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y = -1$  sowie das Kehrwerttheorem  $(\partial x / \partial y)_z = (\partial y / \partial x)_z^{-1}$  (s. Lehrbücher der Mathematik). Verwenden Sie Maxwell-Beziehungen für  $U$ ,  $F$ ,  $H$  und  $G$ . Die gesuchten drei Differenzialquotienten beschreiben die drei Gaskühlungsprozesse (I), (II) und (III) aus Abschn. 11.1.3.

12.14 Zustandssummen

- Berechnen Sie die Zustandssumme für ein Zwei-Niveau-System mit den Energien  $- \epsilon$  und  $+ \epsilon$  sowie für einen harmonischen Oszillator mit den Energieniveaus  $\epsilon = (s + 1/2)h\nu$ .
- Berechnen Sie aus der Zustandssumme für das Zwei-Niveau-System dessen thermodynamische Größen  $U$ ,  $C_V$ ,  $F$  und  $S$  und vergleichen Sie die Ergebnisse mit den entsprechenden Ausdrücken in den Kapiteln 3, 5 und 6.
- Berechnen Sie entsprechend  $H$  und  $G$  für dasselbe System aus der TP-Zustandssumme (Gl. (6.18)).

12.15 Tröpfchenbildung \*

Berechnen Sie die Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Radius eines Wassertröpfchens, das sich im Gleichgewicht mit seinem Dampf befindet. Geben Sie eine Beziehung für den kritischen Radius  $r_c$  der freien Kondensation an und berechnen Sie  $r_c$ . Die Oberflächenspannung von Wasser bei 20 °C beträgt  $0,073 \text{ J/m}^2$ , die Differenz der chemischen Potenziale von gasförmigem und flüssigem Wasser ist  $8,58 \text{ kJ/mol}$ . Schätzen Sie ab, wieviel Moleküle mindestens zusammentreffen müssen um den kritischen Tropfenradius zu erreichen.

12.16 Chemisches Potenzial aus  $(\partial U / \partial N)_{S,V}$

Berechnen Sie das chemische Potenzial für ein einatomiges ideales Gas direkt aus der Definition (12.69) für  $N_i \equiv N$ .

12.17 Entropie- und freie Enthalpie-Funktion eines Systems

Ersetzt man in der Sackur-Tetrode-Gleichung (5.9) für ein einatomiges ideales Gas  $V$  durch  $NkT/P$ , so erhält man eine Entropie-Beziehung der Form

$$S(T, P) = k N \left( \ln \frac{B T^{5/2}}{P} + \frac{5}{2} \right)$$

(B ist eine Konstante). Die freie Enthalpie wird dann  $G(T, P) = -kTN \ln(BT^{5/2}/P)$ . Berechnen Sie damit für konstantes N die Wärmekapazität bei konstantem Druck, das Volumen aus der freien Enthalpie sowie die innere Energie. Um was für ein System handelt es sich?

#### 12.18 Magnetische Zustandssumme \*

- Leiten Sie aus der Gleichung (6.30),  $Z = 2 \cosh(\mu B/kT)$ , der Zustandssumme  $Z_1$  für ein magnetisches Moment mit zwei Einstellmöglichkeiten im Feld, eine Beziehung zwischen der Magnetisierung M eines makroskopischen Systems von N Spins und dessen Zustandssumme  $Z_N$  her. Berechnen Sie zunächst  $(\partial \ln Z_N / \partial B)_T$ .
- Leiten Sie mit dem Ergebnis von a) eine Maxwell-Beziehung zwischen  $(\partial M / \partial T)_B$  und  $(\partial S / \partial B)_T$  her.
- Wie groß ist demnach  $(\partial M / \partial T)_B$  für  $T \rightarrow 0$ ?
- Verifizieren Sie das Ergebnis von c) mit Hilfe der Beziehung (3.15),

$$M(B, T) = \frac{N\mu}{V} \tanh \frac{\mu B}{kT}.$$

#### 12.19 Mittleres Schwankungsquadrat der Energie \*

Zeigen Sie, dass das mittlere Schwankungsquadrat der inneren Energie für ein System im Wärmebad proportional zur Wärmekapazität C und zum Quadrat der Temperatur ist:

$$\Delta U^2 = \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = k T^2 C.$$

Verwenden Sie die Beziehung zwischen U und der Zustandssumme Z. Berechnen Sie den Zahlenwert von  $\sqrt{\Delta U^2}$  für ein Mol eines einatomigen idealen Gases bei Raumtemperatur.

#### 12.20 Gaszentrifuge

Formulieren Sie das "rotations-chemische" Potenzial eines idealen Gases in einer Zentrifuge. Leiten Sie einen Ausdruck für die Radialabhängigkeit der Teilchenkonzentration her. Berechnen Sie dann den Anreicherungsfaktor als Funktion des Abstands von der Drehachse für das Gasgemisch O-16/O-18.

12.21 Maxwell-Beziehungen

Berechnen Sie die Maxwell-Beziehungen für das große Potenzial (Gl. (12.59))  $J(T, V, \xi) = U - TS - \xi N$ .

12.22 Siedepunktserhöhung \*

Kann man den Siedepunkt  $T_S$  von Wasser auf dem Mount Everest ( $h = 8848 \text{ m}$ ) durch Zugabe von Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ) auf  $100^\circ\text{C}$  bringen? Berechnen Sie die Änderung  $\Delta T_{\text{ges}}$  des Siedepunkts aufgrund der Druckabnahme mit der Höhe und infolge einer Salzzugabe. Bei welcher Salzkonzentration würde auf dem Mount Everest  $T_S = 100^\circ\text{C}$  erreicht werden? Die Siedenthalpie von Wasser beträgt  $40,7 \text{ kJ/mol}$  (s. Tab. 9.3).

12.23 Ideales Spinsystem

Berechnen Sie die Wärmekapazität bei konstantem Feld und die magnetische Suszeptibilität  $\chi_m = \partial M / \partial H = \mu_0 \partial M / \partial B$  (s. Gl. (11.68)) für ein ideales System aus  $N$  Spins vom magnetischen Moment  $\mu$ . Verwenden Sie die freie Energie ( $dF = -S dT - V M dB$ ) und betrachten Sie die Grenzfälle hoher und tiefer Temperatur.

## Lösungen zu Kapitel 12

### 12.1 Wärmekapazität bei konstantem Druck

Analog zu Gl. (2.35),  $C_V = (\partial Q / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_V$

erhält man die Wärmekapazität  $C_P$  bei konstantem Druck aus der Enthalpie  $H(S, P, N)$  (Gl. (12.8)). Nach Gl. (12.9) gilt bei konstanter Teilchenzahl

$$dH = T dS + V dP = dQ + V dP.$$

Bei konstantem Druck bleibt von  $dH$  nur die "Wärmetönung" übrig:  $dH = dQ = T dS$ . Mit Gl. (1.5),  $C = dQ/dT$  erhält man dann

$$C_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{P, N} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N}$$

### 12.2 Chemisches Potenzial des Einstein-Kristalls

Wir gehen von der Gleichung (3.19) aus:

$$\Omega(q, N) = \left( \frac{q + 3N}{q} \right)^q \left( \frac{q + 3N}{3N} \right)^{3N}.$$

Dabei ist  $q = U/(h\nu)$  die Zahl der Energiequanten und  $N$  die Teilchenzahl. Dann berechnen wir die Entropie:

$$S = k \ln \Omega = k \left[ q \ln \left( 1 + \frac{3N}{q} \right) + 3N \ln \left( 1 + \frac{q}{3N} \right) \right].$$

Dies differenzieren wir nach  $N$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_q &= k \left[ q \frac{1}{1 + 3N/q} \cdot \frac{3}{q} + 3 \ln \left( 1 + \frac{q}{3N} \right) + 3N \left( \frac{1}{1 + q/3N} \right) \left( \frac{-q}{3N^2} \right) \right] = \\ &= 3k \left[ \frac{q}{q + 3N} + \ln \left( 1 + \frac{q}{3N} \right) - \frac{q}{3N} \cdot \frac{3N}{q + 3N} \right] = 3k \ln \left( 1 + \frac{q}{3N} \right). \end{aligned}$$

Das chemische Potenzial ist nach Gl. (12.72)  $\xi = -T (\partial S / \partial N)_q$ , also

$$\xi = -3kT \ln \left( 1 + \frac{q}{3N} \right). \quad (*)$$

Bei hoher Temperatur ist die Anzahl  $q$  der Energiequanten groß, bei niedriger klein. Wir betrachten daher die beiden Grenzfälle  $q > 3N$  und  $q \ll 3N$  ( $q$  ist bei Raumtemperatur von der Größenordnung  $10N$ , s. Abschn. 3.2.1).

Für  $q \gg 3N$  wird der Logarithmus in (\*) annähernd gleich  $\ln(q/3N)$ , ist also größer als 1. Die Entropie steigt dann beim Hinzufügen eines

Teilchens um ein Mehrfaches von  $k$ . Für  $q \ll 3N$  wird der Logarithmus in (\*) näherungsweise gleich  $q/3N$ , ist also klein gegen 1. Die Entropie steigt beim Hinzufügen eines Teilchens dann nur um einen kleinen Bruchteil von  $k$ .

Wir erläutern dies an einem Zahlenbeispiel: Wir betrachten ein Mol, also  $3N = 3N_A = 1,81 \cdot 10^{24}$ , und  $q = 10^{26} (>> 3N)$ . Die diesen Zahlen entsprechende Temperatur ergibt sich aus Gl. (3.22) für  $q \gg 3N$  näherungsweise mit  $U = qh\nu$

$$T \approx \frac{q h \nu}{3 k N_A}$$

Das wird mit  $h\nu \approx 10^{-20} \text{ J}$  (s. Abschn. 3.2.1)

$$T \approx \frac{10^{26} \cdot 10^{-20} \text{ J}}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,01 \cdot 10^4 \text{ K.}$$

Das chemische Potenzial ist dann

$$\xi = -3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 4,01 \cdot 10^4 \text{ K} \ln \frac{10^{26}}{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = -6,64 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -41,5 \text{ eV,}$$

das heißt  $|\xi| > kT \approx 5,53 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

Für  $q \ll 3N$  setzen wir wieder  $3N_A = 1,81 \cdot 10^{24}$ , aber jetzt  $q = 10^{22}$ .

Die Temperatur ergibt sich ähnlich wie oben näherungsweise zu

$$T \approx \frac{h\nu}{k} \left( \ln \frac{3N}{q} \right)^{-1},$$

in Zahlen

$$T \approx \frac{10^{-20} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} \ln \frac{1,81 \cdot 10^{24}}{10^{22}} = 139 \text{ K.}$$

Daraus folgt

$$\xi \approx -3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 139 \text{ K} \frac{10^{22}}{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = -3,19 \cdot 10^{-23} \text{ J} = -1,99 \cdot 10^{-4} \text{ eV.}$$

das heißt  $|\xi| \ll kT \approx 1,92 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ .

### 12.3 Höhenabhängigkeit des chemischen Potenzials

a) Die Gleichung (5.9), formuliert für  $S = k \ln \Omega$  lautet

$$S = k N \left[ \frac{5}{2} \left( 1 - \ln \frac{N}{V} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3 h^2} \right].$$

Hier ist  $U$  die kinetische Energie des Gases. Im Schwerfeld ersetzen wir sie durch die Gesamtenergie minus der potenziellen:

$$U_{\text{kin}} = U_{\text{ges}} - U_{\text{pot}} = U_{\text{ges}} - N m g z.$$



Das ergibt

$$S = k N \left[ \frac{5}{2} \left( 1 - \ln \frac{N}{V} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{U_{\text{ges}} - N m g z}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{4 \pi m}{3 h^2} \right].$$

Dies müssen wir, analog zu Gl. (12.74) bei konstantem  $U_{\text{ges}}$ ,  $z$  und  $V$  nach  $N$  differenzieren:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U_{\text{ges}}, V} &= k \left[ \frac{5}{2} \left( 1 - \ln \frac{N}{V} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{U_{\text{ges}} - N m g z}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{4 \pi m}{3 h^2} \right] + \\ &\quad - \frac{5}{2} \frac{k N}{N} + \frac{3}{2} k N \frac{V}{U_{\text{ges}} - N m g z} \left( \frac{-m g z}{V} \right) = \\ &= k \left[ \frac{5}{2} \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U_{\text{ges}} - N m g z}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{4 \pi m}{3 h^2} - \frac{3}{2} \frac{N m g z}{U_{\text{ges}} - N m g z} \right]. \end{aligned}$$

Nun setzen wir wieder  $U_{\text{ges}} - N m g z = U_{\text{kin}} = 3 N k T / 2$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U_{\text{ges}}, V} &= k \left[ \frac{5}{2} \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{3 N k T}{2 V} + \frac{3}{2} \ln \frac{4 \pi m}{3 h^2} - \frac{3}{2} \frac{N m g z}{3 N k T / 2} \right] = \\ &= k \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln k + \frac{3}{2} \ln \frac{2 \pi m}{h^2} - \frac{m g z}{k T} \right]. \end{aligned}$$

Schließlich erhalten wir das "gravito-chemische" Potenzial pro Teilchen

$$\xi_{\text{ges}} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U_{\text{ges}}, V} = -k T \ln \left[ \frac{V}{N} (k T)^{3/2} \left( \frac{2 \pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] + m g z \equiv \xi + \xi_g.$$

- b) Die Differenz  $\xi(z) - \xi(0)$  der chemischen Potenziale beider Behälter, jeder mit der Teilchenzahl  $N$ , ist  $N \xi_g = N m g z (> 0)$ . Daher werden Teilchen vom höheren Behälter in den tieferen strömen bis Gleichgewicht herrscht, das heißt bis  $\xi(z) = \xi(0)$  ist. Dann gilt

$$-k T \ln \left[ \frac{V}{N(z)} (k T)^{3/2} \left( \frac{2 \pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] + m g z = -k T \ln \left[ \frac{V}{N(0)} (k T)^{3/2} \left( \frac{2 \pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Daraus folgt für gleiches  $T$  und  $V$  beider Behälter

$$k T \ln N(z) + m g z = k T \ln N(0)$$

bzw.  $N(z) = N(0) e^{-m g z / (k T)}$ ,

die barometrische Höhenformel (vgl. (6.28)). Die Zahl  $\Delta N$  der vom Behälter in  $z$  in denjenigen bei  $z = 0$  gewanderten Teilchen erhält man aus

$$N(0) + N(z) = N(0) (1 + e^{-m g z / (k T)}) = 2 N$$

und aus

$$\Delta N = N(0) - N(z) = N(0) (1 - e^{-mgz/(kT)}).$$

Damit folgt

$$\Delta N = N(0) - N(z) = 2N \frac{1 - e^{-mgz/(kT)}}{1 + e^{-mgz/(kT)}}.$$

Die Größe  $mgz/(kT)$  ist für Helium bei Raumtemperatur  $1,62 \cdot 10^{-5} z$ .

Daher kann man für  $z < 1 \text{ km}$  die e-Funktion entwickeln:

$$\Delta N = 2N \frac{mgz/(kT)}{2 - mgz/(kT)} \approx \frac{N mgz}{kT}.$$

Für  $z = 10 \text{ m}$  erhält man zum Beispiel  $\Delta N/N = 1,62 \cdot 10^{-4}$  sowie eine entsprechende Druckdifferenz.

#### 12.4 Thermodynamische Potenziale von Argongas

Die innere Energie (Gl. (2.34b)) ist für ein Mol

$$U = \frac{3}{2} RT = 15,832 \text{ J/K} \cdot 273 \text{ K} = 3,41 \text{ kJ}.$$

Die Entropie berechnen wir mit der Sackur-Tetrode-Gleichung (5.10)

für ein Mol:

$$S = R \left( \frac{5}{2} - \ln \frac{N_m}{V_m} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k}{h^2} \right),$$

$$S = 8,32 \text{ J/K} (2,50 - 58,6 + 8,41 + 66,0) = 152 \text{ J/K}.$$

Die Enthalpie ist nach Gl. (12.8)

$$H = U + PV = 3,41 \cdot 10^3 \text{ J} + 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 5,67 \text{ kJ}.$$

Die freie Energie ist nach Gl. (12.6)

$$F = U - TS = 3,41 \cdot 10^3 \text{ J} - 273 \text{ K} \cdot 152 \text{ J/K} = -38,1 \text{ kJ}.$$

Die freie Enthalpie ist nach Gl. (12.10)

$$G = H - TS = 5,67 \cdot 10^3 \text{ J} - 273 \text{ K} \cdot 152 \text{ J/K} = -35,8 \text{ kJ}.$$

Die Größe  $TS$  beträgt 41,5 kJ und  $PV$  ist 2,26 kJ.

Die Massenenergie ist

$$E_m = N_A m_a c^2 = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 9 \cdot 10^{16} (\text{m/s})^2 = 3,59 \cdot 10^{15} \text{ J}.$$

Warum  $F$  und  $G$  negativ sind, hatten wir im Zusammenhang mit Abb. 12.1 besprochen (s. a. Gl. (12.89)). Die Gesamtenergie von Materie wird

bei Berücksichtigung von  $E_m$  natürlich immer positiv.

Die Gravitations-Selbstenergie ist bei Körpern mit weniger als ca.  $10^9$  Tonnen Masse vernachlässigbar klein. Sie berechnet sich nach Gl.

(8.28) für ein kugelförmiges Gasvolumen mit  $R = (3V/4\pi)^{1/3}$  zu

$$E_g = -\frac{3}{5} \cdot \frac{GM^2}{R} = -\frac{3}{5} \cdot \frac{G(N_A m_a)^2}{(3V/4\pi)^{1/3}}$$

in Zahlen:

$$E_g = -\frac{3}{5} \cdot \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{kg s}^2) (6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-26} \text{ kg})^2}{(3 \cdot 224 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 / (4\pi))^{1/3}} = -3,63 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$

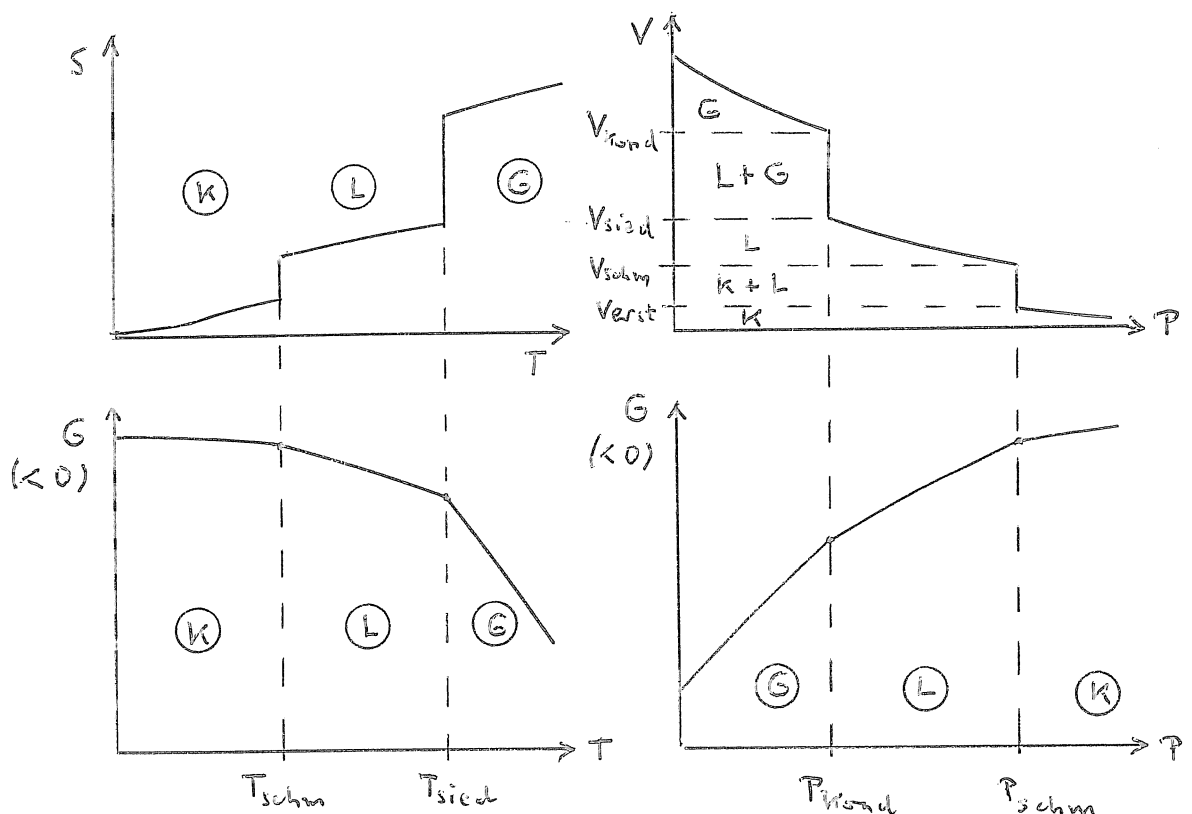
für ein Mol Argongas. Das sind 28 Größenordnungen weniger als die Massenenergie!

## 12.5 Temperatur- und Druckabhängigkeit der freien Enthalpie

Nach Gl. (12.11) ist

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S(T) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V(P).$$

Die Steigung von  $G(T)$  ist also immer negativ, die von  $G(P)$  immer positiv. Den Temperaturverlauf von  $S(T)$  entnimmt man der Abb. 5.3d, denjenigen von  $V(P)$  der Abb. 9.4. Diese denke man sich ergänzt, indem man das Zweiphasengebiet  $(K) + (L)$  nach großen  $P$  und  $T$  hin analog zu demjenigen von  $(L) + (G)$  erweitert. Aus den Verläufen von  $S(T)$  und  $V(P)$  ergeben sich die gesuchten Abhängigkeiten der freien Enthalpie. An den Umwandlungspunkten hat  $G$  jeweils Knicke, weil  $S$  und  $V$  dort unstetig sind (s. Abb. 9.13a).



### 12.6 Freie Enthalpie von Wasser

Nach Gl. (12.11) ist  $(\partial G / \partial T)_{P,N} = -S$ . Also ist  $\Delta G = -S \Delta T = -70 \text{ J/(K mol)} \cdot 10 \text{ K} = -700 \text{ J/mol}$  für Wasser. Um  $G$  wieder auf den alten Wert zu bringen, muss man einen Druck anwenden, der dem Wasser 700 J/mol Energie zuführt. Nach Gl. (12.11) gilt  $(\partial G / \partial P)_{T,N} = V$ , und daraus folgt  $\Delta P = \Delta G / V$ . Das Molvolumen von Wasser bei den betrachteten Temperaturen ist ca.  $18,0 \text{ cm}^3$ . Daher wird

$$P = \frac{700 \text{ J/mol}}{18,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} = 3,89 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 389 \text{ bar!}$$

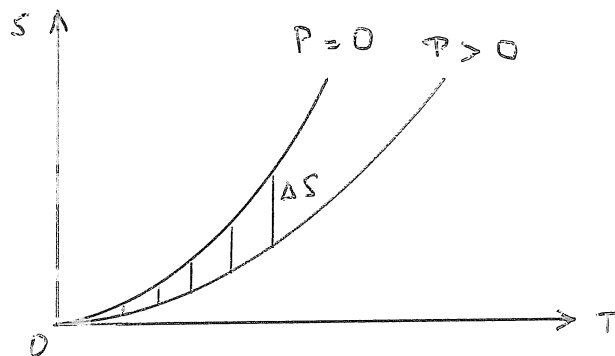
Man betrachte diese Änderungen anhand der Kurven der vorigen Aufgabe.

### 12.7 Maxwell-Beziehungen bei $T \rightarrow 0$

Nach Gl. (1.20) ist  $\alpha_P = (\partial V / \partial T)_P / V$ . Das Rezept (12.24) für Maxwell-Beziehungen liefert aus der Gleichung (12.11) für die freie Enthalpie

$$\frac{\partial G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial G}{\partial P \partial T}, \quad \text{das heißt} \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Der erweiterte dritte Hauptsatz sagt, dass die Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen mit verschiedenem äußeren Parameter für  $T \rightarrow 0$  verschwindet. Die Druckabhängigkeit von  $S$  erhält man zum Beispiel für ein ideales Gas aus Gl. (5.10), indem man dort  $V$  durch  $NkT/P$  ersetzt. Das liefert  $S \sim -\ln P + \text{const.}$  Für den Parameter  $P$  sieht das Bild folgendermaßen aus:



Danach verschwindet  $(\partial S / \partial P)_T$  und damit auch  $(\partial V / \partial T)_P$  sowie  $\alpha_P$  für  $T \rightarrow 0$ .

### 12.8 Zustandssumme und Entropie für ein ideales Gas

Gleichung (12.53) lautet für ein System im Wärmebad

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z.$$

Hier setzen wir für ein ideales Gas  $U = 3NkT/2$  und  $Z_{3d}(N)$  aus (12.45) ein:

$$Z_{3d}(N) = e^N \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N.$$

Es ist

$$\ln Z_{3d}(N) = N \ln e + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + N \ln \frac{V}{N}.$$

und

$$S = \frac{3}{2} k N + k N + \frac{3}{2} k N \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + k N \ln V - k N \ln N.$$

Ausklammern von  $kN$  liefert

$$S = k N \left( \frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k}{h^2} + \frac{3}{2} \ln T \right).$$

Das ist identisch mit Gl. (5.10). Man beachte, dass die Beziehung (12.53) nicht nur für ein ideales Gas gilt, sondern allgemein für jeden Stoff. Bei anderen Systemen erhält man dasselbe Ergebnis: Die Entropie ist eine Zustandsgröße, und man kann sie entweder kanonisch oder mikrokanonisch usw. berechnen.

## 12.9 Umkehrosmose

Nach Gl. (12.103) ist der osmotische Druck

$$\Pi = \frac{N_g k T}{V} = \frac{n_g R T}{V}.$$

1 Liter Meerwasser enthält ca. 30 g dissoziiertes NaCl. Dessen mittleres Atomgewicht beträgt

$$\overline{M}_a = \frac{M_{Na} + M_{Cl}}{2} = \frac{(23,0 + 35,5) \text{ g/mol}}{2} = 29,25 \text{ g/mol}.$$

Die Molzahl  $n_g$  in  $1 \text{ m}^3$  ist dann

$$n_g = \frac{30 \text{ g/dm}^3 \cdot 10^3 \text{ dm}^3}{29,25 \text{ g/mol}} = 1026 \text{ mol}.$$

Der osmotische Druck beträgt also

$$\Pi = \frac{1026 \text{ mol} \cdot 8,32 \text{ J/(K mol)} \cdot 288 \text{ K}}{1 \text{ m}^3} = 2,46 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 24,6 \text{ bar}.$$

Das ist der minimale Druck für die Umkehrosmose. Die minimale Energie, die zum Durchpressen von  $1 \text{ m}^3$  Meerwasser durch die Membran der Pfeffer-schen Zelle gebraucht wird, ist dann

$$\Delta U_{\min} = \Pi \Delta V = 2,46 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 = 2,46 \cdot 10^6 \text{ J} = 0,683 \text{ kWh}.$$

## 12.10 Osmotischer Druck

Die erweiterte Gleichung (12.100) lautet

$$\xi_0(P_0 + \pi, T) = \xi_0(P, T) + \pi \left( \frac{\partial \xi_0}{\partial P} \right)_T + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\partial^2 \xi_0}{\partial P^2} \right)_T$$

Das zweite Glied ist nach (12.101)

$$\pi \left( \frac{\partial \xi_0}{\partial P} \right)_T = kT \frac{N_g}{N_{lm}} \quad (*)$$

( $N_g$  Anzahl der gelösten Moleküle,  $N_{lm}$  Anzahl der Lösungsmittelmoleküle im Volumen  $V$ ). Das dritte Glied erhalten wir durch Verwendung der Gleichung (12.90),  $G_0 = \xi_0(P, T) N_{lm}$ :

$$\frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\partial^2 \xi_0}{\partial P^2} \right)_T = \frac{\pi^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial P^2} \left( \frac{G_0(P)}{N_{lm}} \right)_T$$

Mit  $dG = V dP - S dT$  wird daraus

$$\frac{\pi^2}{2} \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{V(P)}{N_{lm}} \right)_T,$$

und mit der Kompressibilität  $\kappa = -(\partial V / \partial P)_T / V$

$$= \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\kappa V(P)}{N_{lm}} \quad (**)$$

Nun können wir Zahlen einsetzen und das zweite (\*) mit dem dritten (\*\*) Glied der Entwicklung vergleichen:

$$2. \text{ Glied: } \pi \left( \frac{\partial \xi_0}{\partial P} \right)_T = kT \frac{N_g}{N_{lm}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K} \cdot 10^{-3} = 4,04 \cdot 10^{-24} \text{ J},$$

$$3. \text{ Glied: } \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\partial^2 \xi_0}{\partial P^2} \right)_T = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\kappa V}{N_{lm}} = \frac{(1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa})^2 \cdot 45 \cdot 10^{-10} / \text{Pa}}{2 \cdot 3,33 \cdot 10^{28} / \text{m}^3} = 1,23 \cdot 10^{-23} \text{ J}.$$

Hier haben wir für  $V/N_{lm}$  die reziproke Teilchendichte von Wasser eingesetzt, nämlich ( $m_m$  Molekulgewicht)

$$\frac{V}{N_{lm}} = \frac{m_m}{\rho} = \frac{18 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{10^3 \text{ kg/m}^3} = 3,01 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3, \quad \frac{N_{lm}}{V} = 3,33 \cdot 10^{28} / \text{m}^3,$$

und für  $\pi$  den aus Gl. (12.103) berechneten Wert für eine 0,1%ige Lösung, nämlich  $3,33 \cdot 10^{25} / \text{m}^3$ :

$$\pi = \frac{N_g kT}{V} = \frac{3,33 \cdot 10^{25} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ m}^3} = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

Das dritte Glied ist also rund 33 000mal kleiner als das zweite und kann in der Entwicklung (12.100) unter normalen Bedingungen vernachlässigt werden.

### 12.11 Siedepunktserhöhung beim Kochen

Wir verwenden die Gleichung (12.111) für die Siedepunktserhöhung

mit  $N_g = n_g N_A$ :

$$\delta T_s = \frac{k N_g T_s^2}{\Delta H_s} = \frac{R n_g T_s^2}{\Delta H_s}$$

Die Molzahl  $n_g$  der gelösten Mole berechnen wir aus dem Molekulargewicht. Ein Mol NaCl-Ionen wiegt 29,25 g (mittleres Atomgewicht  $\bar{M}_a = (M_{Na} + M_{Cl})/2$ , s. Aufg. 12.9). Ein Mol Zucker ( $C_6H_{12}O_6$ ) wiegt 180 g. Damit wird

$$n_g(NaCl) = \frac{30g}{29,25g/mol} = 1,03 mol \text{ und } n_g(C_6H_{12}O_6) = \frac{60g}{180g/mol} = 0,33 mol.$$

Somit erhalten wir für die Siedepunktserhöhung von 1 kg Wasser unter Notmaldruck

$$\delta T_s(NaCl) = \frac{8,32 J/(K mol) \cdot 1,03 mol \cdot (373 K)^2}{2,26 \cdot 10^6 J} = 0,53 K,$$

$$\delta T_s(C_6H_{12}O_6) = \frac{8,32 J/(K mol) \cdot 0,33 mol \cdot (373 K)^2}{2,26 \cdot 10^6 J} = 0,17 K.$$

Auf einem 5000 m hohen Berg ist der Luftdruck nach Gl. (6.28)

$$\frac{P(h)}{P(0)} = e^{-mgh/(kT)} = \exp \frac{4,78 \cdot 10^{-26} kg \cdot 9,81 m/s^2 \cdot 5000 m}{1,38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 263 K} = e^{-0,646} = 0,52$$

mit  $m_{Luft} = 4,78 \cdot 10^{-26} kg$  (s. Aufg. 1.10). Damit wird

$$\Delta P = P(h) - P(0) = P(0)(0,52 - 1) = -0,48 P(0) = -0,49 bar.$$

Die entsprechende Siedepunktserniedrigung ist nach Gl. (9.16) gleich

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{P} \cdot \frac{N k T_s^2}{\Delta H_s}.$$

Einsetzen der Zahlen liefert für 1 Liter mit  $N = (18 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27})^{-1} = 3,33 \cdot 10^{25}$

$$\Delta T = -0,48 \frac{3,33 \cdot 10^{25} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot (373 K)^2}{2,26 \cdot 10^6 J} = -13,6 K.$$

Eine solche Erniedrigung der Siedetemperatur durch Abnahme des Luftdrucks ergibt auch eine kleinere Siedepunktserhöhung ( $\delta T_s \sim T_s^2$ ). Das heißt, auf dem Berg ist  $\delta T_s$  um etwa 7% kleiner als auf Meereshöhe.

## 12.12 Gibbs-Entropie

Für ein abgeschlossenes System sind nach der Grundannahme (s. Abschn. 2.2) alle  $\Omega$  erreichbaren Zustände gleichwahrscheinlich:  $\mathcal{P}_s \equiv 1/\Omega$ .

Die Gibbs-Entropie wird demnach

$$S_G = -k \sum_{s=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \frac{\ln \Omega}{\Omega} \sum_{s=1}^{\Omega} 1 = k \ln \Omega = S_B,$$

also gleich Boltzmanns Entropie-Beziehung.

Für ein kanonisches System (im Wärmebad) gilt nach Gl. (6.16)

$$\mathcal{P}_s = \frac{e^{-E(s)/(kT)}}{Z}$$

und

$$\ln \mathcal{P}_s = - \frac{E(s)}{kT} - \ln Z$$

Da nach Gl. (12.54) die freie Energie  $F = -kT \ln Z$  ist, kann man dafür schreiben:

$$\ln \mathcal{P}_s = - \frac{E(s)}{kT} + \frac{F}{kT}.$$

Setzt man  $\mathcal{P}(s)$  und  $\ln \mathcal{P}(s)$  in  $S_G$  ein, so folgt

$$\begin{aligned} S_G &= -k \sum_s \frac{e^{-E(s)/(kT)}}{Z} \cdot \frac{1}{kT} (-E(s) + F) = \\ &= \frac{1}{T} \sum_s E(s) \frac{e^{-E(s)/(kT)}}{Z} - \frac{F}{T} \sum_s \frac{e^{-E(s)/(kT)}}{Z}. \end{aligned}$$

Hier erkennen wir in der ersten Summe den Mittelwert  $\langle E \rangle$  von  $E_s$ ; die zweite Summe ist  $\sum \mathcal{P}(s) = 1$ , also

$$S_G = \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{F}{T}.$$

Daraus folgt  $F = \langle E \rangle - TS$ , die Definition der freien Energie.

## 12.13 Thermische Ausdehnung unter verschiedenen Bedingungen

Das Reziprozitätstheorem lautet mit der Identität  $(\partial x / \partial y)_z = 1 / (\partial y / \partial x)_z$

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y.$$

Wir berechnen zunächst  $(\partial V / \partial T)_U$  aus  $T(U, V)$  und setzen dabei  $x = V$ ,  $y = T$  und  $z = U$ :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T. \quad (1)$$



Aus dem ersten Hauptsatz,  $dU = \delta Q - P dV = T dS - P dV$ , entnehmen wir mit dem Kehrwerttheorem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V^{-1} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V^{-1} = \frac{1}{C_V}$$

und

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P.$$

Die Größe  $(\partial S / \partial V)_T$  ist nach Gl. (12.28) gleich  $(\partial P / \partial T)_V$ . Alles eingesetzt in (1) liefert

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \frac{1}{C_V} \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right].$$

Das ist die Temperaturänderung beim Joule-Prozess (I).

Ganz analog berechnen wir  $(\partial T / \partial V)_S$  aus  $T(S, V)$  mit  $x = V$ ,  $y = T$  und  $z = S$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (2)$$

Dann benutzen wir wieder Gl. (12.28) wie oben sowie den ersten Hauptsatz in der Form

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV.$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}.$$

Alles eingesetzt in (2) ergibt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Das ist die Temperaturänderung bei adiabatischer Ausdehnung mit Arbeitsleistung, Prozess(II).

Schließlich haben wir für den isenthalpen Prozess  $(\partial T / \partial P)_H$  aus  $T(P, H)$  mit  $x = P$ ,  $y = T$  und  $z = H$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = - \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T. \quad (3)$$

Aus  $dH = \delta Q + V dP$  erhalten wir  $(\partial H / \partial T)_P = (\partial Q / \partial T)_P = C_P$  bzw.  $(\partial T / \partial H)_P = 1/C_P$ . Aus  $dH = T dS + V dP$  folgt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad \text{und aus Gl. (12.30)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Alles eingesetzt in (3) ergibt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].$$

Das ist die Temperaturänderung beim Joule-Thomson-Prozess (III) (s. Gl. (11.51)).

#### 12.14 Zustandssummen

a) Die kanonische Zustandssumme

(s. Gl. (6.16)) für das Zwei-

Niveau-System mit  $1/kT = \beta$

lautet

$$Z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon} = 2 \cosh(\beta \varepsilon).$$

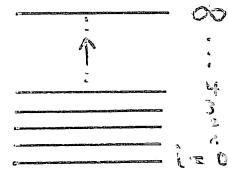
Das ist äquivalent zu Gl. (6.30).

Für den harmonischen Oszillator

setzen wir  $\varepsilon_i = (s_i + 1/2)h\nu$  (s. Gl.

(3.17)). Das ergibt

$$Z = \sum_{s_i=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu(s_i + 1/2)} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{s_i=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu s_i}.$$



Die Summe  $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$  ist gleich  $x/(1-x)$  (s. Lehrbücher der Mathematik), also ist

$$Z = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}.$$

b) Nach Gl. (12.49) gilt  $\langle \varepsilon \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$ . Es ist  $\ln Z = \ln 2 + \ln \cosh(\beta \varepsilon)$ ,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \varepsilon \frac{\sinh(\beta \varepsilon)}{\cosh(\beta \varepsilon)} = \varepsilon \tanh(\beta \varepsilon).$$

und  $\langle \varepsilon \rangle = -\varepsilon \tanh(\beta \varepsilon)$ . Das ist identisch mit Gl. (3.11) und (6.33) für  $\langle U \rangle = N \langle \varepsilon \rangle$ . Mit

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V$$

erhält man

$$C_V = kN (\beta \varepsilon)^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta \varepsilon)},$$

was mit Gl. (3.12) übereinstimmt. Die freie Energie F pro Teilchen ist nach Gl. (12.54)

$$F = -kT \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln [2 \cosh(\beta \varepsilon)].$$

Die Entropie pro Teilchen ist nach Gl. (12.6)  $S = (U - F)/T$  und mit den obigen Ausdrücken für  $U$  und  $F$

$$S = -\frac{\varepsilon}{T} \tanh(\beta\varepsilon) + k_B \ln [2 \cosh(\beta\varepsilon)],$$

was mit Gl. (5.26) übereinstimmt.

- c) Um  $H$  und  $G$  pro Teilchen zu erhalten, brauchen wir die TP-Zustandssumme (6.18):

$$Z^{(TP)} = \sum e^{-\beta(\varepsilon + P_v)} = 2 \cosh[\beta(\varepsilon + P_v)]$$

mit dem Teilchenvolumen  $v$ . Dann wird  $\ln Z^{(TP)} = \ln 2 + \ln \cosh(\beta(\varepsilon + P_v))$  und

$$\left( \frac{\partial \ln Z^{(TP)}}{\partial \beta} \right)_v = (\varepsilon + P_v) \tanh[\beta(\varepsilon + P_v)]$$

sowie

$$\left( \frac{\partial \ln Z^{(TP)}}{\partial v} \right)_\beta = \beta P \tanh[\beta(\varepsilon + P_v)].$$

Damit erhalten wir  $H = U + PV$  (Gl. (12.8)) mit  $U$  aus Gl. (12.49), aber mit  $(\varepsilon + P_v)$  anstatt  $\varepsilon$  (vgl. (12.56)):

$$\begin{aligned} H &= -\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_v + v k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_T = \\ &= -(\varepsilon + P_v) \tanh[\beta(\varepsilon + P_v)] + v k_B T \beta P \tanh[\beta(\varepsilon + P_v)] = \\ &= -\varepsilon \tanh[\beta(\varepsilon + P_v)]. \end{aligned}$$

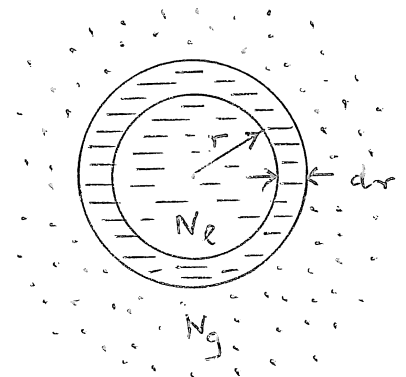
Analog erhalten wir  $G = F + PV$  (Gl. (12.57)):

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln \{ 2 \cosh[\beta(\varepsilon + P_v)] \} + P_v \tanh[\beta(\varepsilon + P_v)].$$

### 12.15 Tröpfchenbildung

Wir betrachten ein Flüssigkeitsvolumen unterhalb seines kritischen Punkts, das von seiner gasförmigen Phase umgeben ist. Die Änderung der freien Enthalpie eines solchen Tröpfchens ist nach Gl. (12.12) und (9.23)

$$dG = \int_\ell dN_\ell + \int_g dN_g + \gamma dA.$$



Dabei sind  $\xi_l$  und  $\xi_g$  die chemischen Potentiale von Flüssigkeit und Gas. Die Molekülzahländerung bei der Kondensation oder der Verdampfung ist  $dN_l$  bzw.  $dN_g$ ;  $\gamma$  ist die Oberflächenspannung und  $dA$  die Änderung der Oberfläche. Die Molekülbilanz verlangt  $dN_g = -dN_l$ . Die flüssige Phase ist unterhalb  $T_c$  stabiler als die gasförmige, daher gilt  $\Delta\xi = \xi_g - \xi_l > 0$ . Aus  $A = 4\pi r^2$  folgt  $dA = 8\pi r dr$ . Damit wird

$$dG = \Delta\xi dN_g + 8\pi\gamma r dr \quad (*)$$

Nun ersetzen wir  $dN_g$  durch die Radiusänderung  $dr$ : Eine Flüssigkeitsschale der Dicke  $dr$  hat das Volumen  $dV_{sch} = 4\pi r^2 dr$  und die Masse  $dM_{sch} = m dN_l$  ( $m$  Molekülmasse). Daraus folgt

$$\rho_l = \frac{dM_{sch}}{dV_{sch}} = \frac{m dN_l}{4\pi r^2 dr}$$

und

$$dN_g = -dN_l = -4\pi r^2 \rho_l dr / m.$$

Dies eingesetzt in (\*) ergibt

$$dG = 8\pi\gamma r dr - \frac{4\pi r^2 \rho_l \Delta\xi}{m} dr.$$

Das wird integriert und liefert

$$G(r) = G(0) + 4\pi\gamma r^2 - \frac{4\pi \rho_l \Delta\xi}{3m} r^3.$$

Diese Funktion hat ein Maximum beim kritischen Radius

$$r_c = \frac{2\gamma m}{\rho_l \Delta\xi},$$

was man durch Differenzieren aus  $dG/dr = 0$  und  $(d^2G/dr^2)_{r=r_c} < 0$  erkennt. In der Abbildung ist

$B = \frac{G(r) - G(0)}{G(r_c) - G(0)}$  aufgetragen.

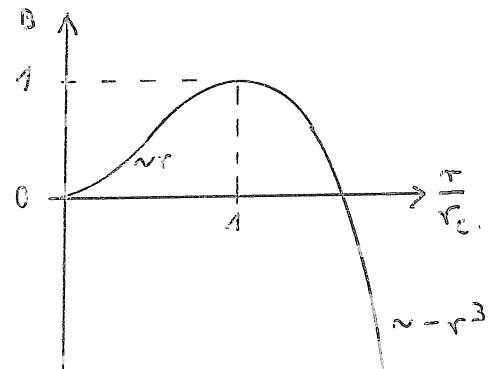
Der kritische Radius ergibt sich mit den Werten für  $\gamma$  und  $\Delta\xi$  zu

$$r_c = 3,07 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Das Volumen eines solchen Tröpfchens beträgt  $V_c = 4\pi r_c^3 / 3 = 1,21 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$ . Das Volumen eines

Wassermoleküls ist

$$V_{\text{molek}} = \frac{V_m}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}} = 3,00 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$



In einem Tröpfchen mit kritischem Radius sind daher im Mittel

$$\frac{V_c}{V_{\text{molek}}} = \frac{1,21 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3}{3,00 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 4,03$$

Moleküle beieinander.

### 12.16 Chemisches Potenzial aus $(\partial U / \partial N)_{S,V}$

Wir gehen von der Sackur-Tetrode-Gleichung (5.9) aus:

$$S = k N \left[ \frac{5}{2} \left( 1 - \ln \frac{N}{V} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right]$$

und setzen die konstanten Glieder  $\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \equiv A$ .

Dann differenzieren wir die ganze Gleichung bei konstantem S und V nach N:

$$0 = k \left[ -\frac{5}{2} \ln N + \ln V + \frac{3}{2} \ln U + A \right] + k \left[ -\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \frac{N}{U} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \right].$$

Nun bringen wir  $(\partial U / \partial N)_{S,V}$  auf die linke Seite:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = - \frac{2U}{3N} \left[ -\frac{5}{2} \ln N + \ln V + \frac{3}{2} \ln U + A - \frac{5}{2} \right].$$

Jetzt setzen wir A wieder ein, schreiben  $U = 3NkT/2$  und fassen die Logarithmen zusammen:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = -kT \left\{ \ln \left[ N^{-5/2} V^{3/2} \left( \frac{3}{2} \right)^{3/2} N^{3/2} (kT)^{3/2} \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2} \right] \right\}.$$

Dann erhalten wir nach kleinen Umstellungen den Ausdruck (12.77) für das chemische Potenzial des idealen Gases:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \equiv \xi = -kT \left[ \ln \left( \frac{V}{N} (kT)^{3/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right].$$

### 12.17 Entropie- und freie Enthalpie-Funktion

Die Wärmekapazität  $C_p$  ist nach Gl. (1.5) und (5.1) für Gleichgewichtszustände

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Mit der angegebenen Funktion  $S(T,P,N)$  wird (s. Gl. (1.32))

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T k N \frac{5}{2} \frac{1}{T} = \frac{5}{2} k N$$

(s. Gl. (1.32)).

Das Volumen  $V$  erhält man wegen Gl. (12.11),  $dG = -S dT + V dP$ , zu

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = -k N T \left( -\frac{1}{P} \right) = \frac{k N T}{P}$$

Die innere Energie ergibt sich aus  $G = U - TS + PV$  (Gl. (12.10)) mit den obigen Beziehungen für  $S$  und  $V$  zu

$$U = -k T N \ln \frac{B T^{5/2}}{P} + k T N \left( \ln \frac{B T^{5/2}}{P} + \frac{5}{2} \right) - P \frac{k N T}{P} = \frac{5}{2} N k T$$

Offenbar handelt es sich bei den angegebenen Beziehungen für  $S$  und  $G$  um ein einatomiges ideales Gas. Hätten Sie's erkannt?

### 12.18 Magnetische Zustandssumme

a) Für ein makroskopisches, wechselwirkungsfreies  $N$ -Spin-System wird aus Gl. (6.30)

$$Z_N = Z_1^N = \left( 2 \cosh \frac{\mu_B}{k T} \right)^N$$

(s. Gl. (12.44)). Daraus folgt

$$\ln Z_N = N \ln 2 + N \ln \left( \cosh \frac{\mu_B}{k T} \right)$$

und

$$\left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial B} \right)_T = N \frac{\mu}{k T} \tanh \frac{\mu_B}{k T}$$

Dies ist nach Gl. (3.15) gleich  $MV/kT$  bzw. gleich  $M_m/kT$  ( $M$  Magnetisierung,  $M_m$  magnetisches Moment). Also lautet der gesuchte Zusammenhang

$$M = \frac{k T}{V} \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial B} \right)_T \quad (*)$$

b) Die gesuchte Größe  $(\partial M / \partial T)_B$  erhält man durch Differenzieren von (\*) nach  $T$ :

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{k T}{V} \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial B} \right)_T \right] \right\}_B = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{k T}{V} \ln Z_N \right) \right]_T \right\}_B$$

Hier kann man die Reihenfolge der Differenziationen vertauschen:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B &= \left\{ \frac{\partial}{\partial B} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{k T}{V} \ln Z_N \right) \right]_B \right\}_T = \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial B} \left[ \frac{k}{V} \ln Z_N + \frac{k T}{V} \cdot \frac{\langle U \rangle}{k T^2} \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial B} \left[ \frac{1}{V} \left( k \ln Z_N + \frac{\langle U \rangle}{T} \right) \right] \right\}_T \end{aligned}$$

Dabei haben wir von Gl. (12.49) Gebrauch gemacht. Nach Gl. (12.53) ist der Ausdruck in der runden Klammer gleich der Entropie  $S$ .

Damit wird die gesuchte Maxwell-Beziehung

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T.$$

- c) Nach dem erweiterten dritten Hauptsatz (s. Abb. 5.21) ist  
 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S / \Delta B = 0$ . Also wird auch die Steigung der M-T-Kurve für  
 $T \rightarrow 0$  verschwinden (s. Abb. 11.25).

- d) Aus Gl. (3.15) erhält man

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = \frac{NM}{V} \cdot \frac{\mu_B}{kT^2} \cdot \frac{1}{\cosh^2(\mu_B/(kT))}.$$

Für  $T \rightarrow 0$  verschwindet  $1/\cosh^2$  wegen  $\cosh x = (e^x + e^{-x})/2$  stärker als  $T^2$ . Daher geht  $(\partial M / \partial T)_B$  für  $T \rightarrow 0$  auch gegen Null.

### 12.19 Mittleres Schwankungsquadrat der Energie

Zunächst berechnet man das mittlere Schwankungsquadrat der inneren

$$\begin{aligned} \text{Energie: } \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle &= \langle U^2 - 2U\langle U \rangle + \langle U \rangle^2 \rangle = \\ &= \langle U^2 \rangle - 2\langle U \rangle^2 + \langle U \rangle^2 = \\ &= \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2. \end{aligned}$$

Mit  $\beta = 1/kT$  wird Gl. (12.49)

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \text{und} \quad \langle U \rangle^2 = \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2.$$

Die Größe  $\langle U^2 \rangle$  erhalten wir aus der Boltzmann-Verteilung (6.16):

$$\langle U^2 \rangle = \frac{\sum U_i^2 e^{-\beta U_i}}{\sum e^{-\beta U_i}} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2},$$

weil hier der Zähler gleich der zweifachen Ableitung des Nenners nach  $\beta$  ist. Nun können wir schreiben:

$$\tilde{\Delta U}^2 \equiv \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right).$$

Der letzte Ausdruck ist nach Gl. (12.49) gleich  $-\partial \langle U \rangle / \partial \beta$ , und das ist für  $\beta = 1/kT$  gleich

$$kT^2 \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = kT^2 C$$

mit der Wärmekapazität  $C$  (hier bei konstantem Volumen). Unser Ergebnis lautet also

$$\tilde{\Delta U}^2 = \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = kT^2 C.$$

Mit  $T = 293 \text{ K}$  und  $C_V = 3kN_A/2$  erhält man für  $\sqrt{\Delta U^2}$  den Wert für ein Mol

$$\sqrt{(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})^2 (293 \text{ K})^2 \cdot 1,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 3,84 \cdot 10^{-7} \text{ J}.$$

Die innere Energie eines solchen Gases mit  $V_m = 22,4 \text{ l}$  ist für Argon nach Tab. 1.1  $\langle U \rangle = 3,41 \cdot 10^3 \text{ J}$ . Ihre relative Schwankung beträgt also  $\sqrt{\Delta U^2} / \langle U \rangle \approx 10^{-12}$  (vgl. Gl. (2.53/4)). Mit  $\sqrt{\Delta U} = \sqrt{3N/2} kT$  folgt  $\sqrt{\Delta U} / \langle U \rangle \sim 1/\sqrt{N}$ .

## 12.20 Gaszentrifuge

Das normale bzw. "innere" chemische Potenzial  $\xi$  wird mit der Rotationsenergie  $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2$  ergänzt ( $I$  Molekül-Trägheitsmoment,  $\omega$  Winkelgeschwindigkeit,  $r$  Abstand des Moleküls von der Drehachse,  $m$  Molekülmasse):

$$\xi_{\text{rot}} = \xi - m \omega^2 r^2 / 2.$$

Das Minuszeichen berücksichtigt die Richtung der Zentrifugalkraft. Durch sie wird ein Molekül nach außen getrieben, wodurch  $\xi_{\text{rot}}$  abnimmt. Für  $\xi$  setzen wir Gl. (12.78) in der Form

$$\xi(r) = kT (\ln n(r) - \ln n_a)$$

ein, wobei  $n(r) = N(r)/V$  und  $n_a = (2\pi kTm/h^2)^{3/2}$  ist. Damit folgt

$$\xi_{\text{rot}}(r) = kT \ln \frac{n(r)}{n_a} - \frac{m r^2 \omega^2}{2}.$$

Im stationären Zustand muss  $\xi_{\text{rot}}$  unabhängig von  $r$  sein. Das ist dann der Fall, wenn

$$n(r) = n(0) e^{m \omega^2 r^2 / (2kT)} \quad (*)$$

ist. Dann wird  $\xi_{\text{rot}} = kT \ln(n(0)/n_a)$ , was man durch Einsetzen nachprüfen kann. Die Gleichung (\*) stellt die gesuchte Radialabhängigkeit der Konzentration dar. Für zwei Moleküle verschiedener Masse  $m_i$  folgt demnach für die Anreicherung  $A$

$$A \equiv \frac{n_1(r)/n_1(0)}{n_2(r)/n_2(0)} = e^{\omega^2 r^2 (m_1 - m_2) / (2kT)}.$$

Ist "1"  $O_2^{18}$  und "2"  $O_2^{16}$ , so ist  $m_1 - m_2 = 4 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 6,68 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ . Die relativ zur Konzentration  $n(0)$  auf der Achse beobachtete Anreicherung  $A$  beträgt bei  $\omega = 3500/\text{s}$ ,  $r = 10 \text{ cm}$  und  $T = 293 \text{ K}$

$$A = \exp \frac{(3500/\text{s})^2 (0,1 \text{ m})^2 \cdot 6,68 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}} = 0,101.$$



Das schwerere Molekül  $O_2-18$  ist im Radialabstand von 10 cm gegenüber der Konzentration auf der Achse um 10% angereichert.

### 12.21 Maxwell-Beziehungen

Die Änderung des großen Potentials ist mit  $dU(S,V,N) = T dS - P dV + \xi dN$

$$dJ(T,V,\xi) = -SdT - PdV - Nd\xi.$$

Die ersten Ableitungen nach den unabhängigen Variablen sind

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\xi}, \quad P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\xi}, \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \xi}\right)_{T,V}.$$

Es gilt zum Beispiel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} = -\left(\frac{\partial^2 J}{\partial T \partial V}\right)_{\xi} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\xi}.$$

Die gemischten zweiten Ableitungen liefern dann

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{V,\xi}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\xi} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\xi}.$$

Hierbei ist jeweils die rechts stehende Größe "leicht" messbar und kann die links stehende "schwer" messbare vertreten.

### 12.22 Siedepunktserhöhung

Die gesamte Temperaturänderung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

$$\Delta T_{\text{ges}} = \Delta T_P (< 0) + \Delta T_S (> 0).$$

Dabei ist  $\Delta T_P$  die Abnahme des Siedepunkts aufgrund der Druckabnahme mit der Höhe. Die Größe  $\Delta T_S$  ist die Zunahme infolge Dampfdruckerniedrigung einer Lösung nach Gl. (12.111):

$$\Delta T_S = \frac{T_{S0} N_g T_{S0}^2}{\Delta H_S}.$$

$T_{S0} = 373 \text{ K}$  ist der Siedepunkt des reinen Wassers bei Normaldruck,  $N_g$  die Anzahl der Salzmoleküle und  $\Delta H_S$  die Siedeenthalpie. Wir berechnen zunächst  $\Delta T_S$ : Mit

$$\Delta H_S = \Delta H_S^{\text{mol}} \frac{N_{\text{elm}}}{N_A}$$

wird

$$\Delta T_S = \frac{T_{S0} N_g N_A T_{S0}^2}{N_{\text{elm}} \Delta H_S^{\text{mol}}} = c \frac{R T_{S0}^2}{\Delta H_S^{\text{mol}}}.$$

$N_{\text{lm}}$  ist die Anzahl der Wassermoleküle,  $c = N_g/N_{\text{lm}}$  ist die Salzkonzentration. Nun berechnen wir  $\Delta T_P = \Delta P / (dP/dT)$  und verwenden die Clau-

sius-Clapeyron-Gleichung (9.16):

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta H_s^{\text{mol}}}{T_{s0} V_g^{\text{mol}}}$$

Nach Gl. (1.2) ersetzen wir  $V_g^{\text{mol}}$  durch  $RT_{s0}/P$  und erhalten

$$\Delta T_p = \frac{\Delta P}{P} \cdot \frac{RT_{s0}^2}{\Delta H_s^{\text{mol}}}$$

Schließlich verwenden wir für  $\Delta P/P$  die barometrische Höhenformel (6.28):

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{P(h)}{P(0)} - 1 = e^{-mgh/(RT)} - 1$$

Alles eingesetzt liefert

$$\Delta T_p = \left( e^{-mgh/(RT)} - 1 \right) \cdot \frac{RT_{s0}^2}{\Delta H_s^{\text{mol}}}$$

Nun setzen wir Zahlen ein und berücksichtigen bei  $\Delta T_p$  die Temperaturabnahme mit der Höhe im Exponenten der e-Funktion, nämlich etwa  $-40^\circ\text{C}$  in 9 km Höhe, sowie die mittlere Molekülmasse der Luft  $m = 28,8 \text{ u}$ :

$$\Delta T_s = c \frac{8,32 \text{ J/(K mol)} \cdot (373 \text{ K})^2}{4,07 \cdot 10^4 \text{ J/mol}} = c \cdot 28,4 \text{ K}$$

$$\Delta T_p = \left( \exp \frac{-28,8 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 8848 \text{ m}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 233 \text{ K}} - 1 \right) \frac{8,32 \text{ J/(K mol)} \cdot (373 \text{ K})^2}{4,07 \cdot 10^4 \text{ J/mol}} =$$

$$= -20,7 \text{ K}$$

Die gesamte Temperaturänderung ist dann  $\Delta T_{\text{ges}} = (c \cdot 28,4 - 20,7) \text{ K}$ .

Dies verschwindet für  $c = 20,7/28,4 = 0,729$ . Eine solche Salzkonzentration von 73% würde also die Siedepunktserniedrigung aufgrund der Höhenabnahme des Drucks kompensieren. Die Löslichkeit von NaCl in Wasser beträgt jedoch bei  $-40^\circ\text{C}$  nur etwa 20%. Man kann den Siedepunkt auf dem Mount Everest mit dieser Methode also nicht auf  $100^\circ\text{C}$  bringen. Dafür müsste man einen Druckkochtopf verwenden. Der Siedepunkt von reinem Wasser beträgt in dieser Höhe

$$T_s = T_{s0} + \Delta T_p = T_{s0} + \left( e^{-mgh/(RT)} - 1 \right) \frac{RT_{s0}^2}{\Delta H_s^{\text{mol}}}$$

$$T_s = 373,0 \text{ K} - 20,7 \text{ K} = 352,3 \text{ K} \text{ bzw. } 79,15^\circ\text{C}$$

### 12.23 Ideales Spinsystem

Nach Gl. (12.54) ist  $F = -kT \ln Z$  und nach (6.30) ist

$$Z_1 = 2 \cosh \frac{\mu_B}{kT}$$

Für  $N$  unabhängige Spins ist  $Z_N = (Z_1)^N$  (vgl. Gl. (12.44)). Der Faktor  $1/N!$  in (12.44) entfällt hier, weil die Spins auf Gitterplätzen lokalisiert sind und so unterschieden werden können. Mit  $Z_N = (2 \cosh x)^N$  und  $x = \mu_B/kT$  ist  $F(T, B) = -NkT \ln(2 \cosh x)$ . Die Wärmekapazität ist nach Gl. (5.8)  $C_B = T(\partial S/\partial T)_B$ . Die Entropie erhalten wir aus  $dF$ :

$$S(T, B) = - \left( \frac{\partial F(T, B)}{\partial T} \right)_B = kN [\ln(2 \cosh x) - x \tanh x].$$

(vgl. Gl. (5.26)). Damit ergibt sich

$$C(T, B) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = T \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_B \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_B = kN \frac{x^2}{\cosh^2 x}$$

(s. Gl. (3.12)). Für die Suszeptibilität berechnen wir zuerst die Magnetisierung:

$$M(T, B) = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F(T, B)}{\partial B} \right)_T = \frac{N\mu}{V} \tanh x$$

(s. Gl. (3.15)) und dann daraus

$$\chi_m = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)_T \left( \frac{\partial x}{\partial B} \right)_T = \mu_0 \frac{\mu}{kT} \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)_T = \frac{\mu_0 \mu N}{VB} \frac{x}{\cosh^2 x}$$

Für hohe ( $x \ll 1$ ) bzw. tiefe ( $x \gg 1$ ) Temperaturen ergeben die betreffenden Näherungen der obigen Ausdrücke:

Für die hohe Temperatur

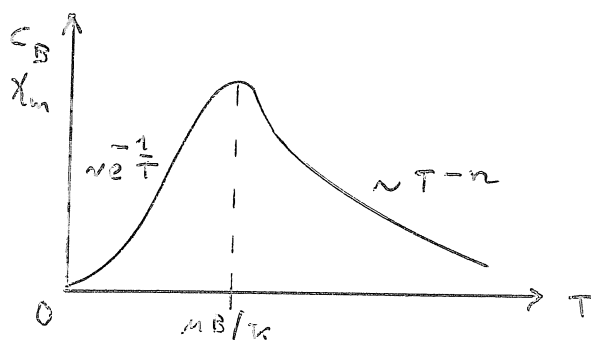
$$C_B = 4kN \left( \frac{\mu_B}{kT} \right)^2, \quad \chi_m = \frac{\mu_0 \mu^2 N}{VkT},$$

und für die tiefe Temperatur

$$C_B = 4kN \left( \frac{\mu_B}{kT} \right)^2 e^{-2\mu_B/(kT)},$$

$$\chi_m = 4 \frac{\mu_0 \mu^2 N}{VkT} e^{-2\mu_B/(kT)}.$$

Die Temperaturabhängigkeiten sehen für beide Größen etwa folgendermaßen aus:



## Aufgaben zu Kapitel 13

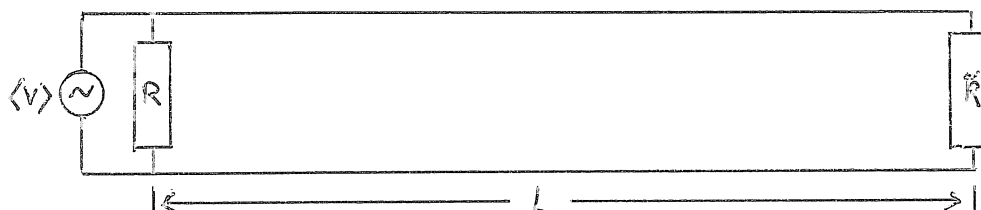
### 13.1 Thermisch aktiviertes Pendel

Berechnen Sie die mittlere Winkelauslenkung eines Fadenpendels infolge der thermischen Stöße der Luftmoleküle bei 20 °C für zwei Fälle:

- Ein makroskopisches Pendel mit der Masse 10 g und der Länge 1 m;
- ein mikroskopisches Pendel mit  $m = 4 \cdot 10^{-15}$  kg ( $R \approx 1 \mu\text{m}$ ) und  $L = 10 \mu\text{m}$ . Die Masse des Aufhängefadens werde in beiden Fällen vernachlässigt.

### 13.2 Thermisches Widerstandsrauschen \*

Die Schwankungen der Leitfähigkeit eines Ohmschen Widerstands infolge Brownscher Bewegung der Gitteratome lassen sich mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems beschreiben (s. Abschn. 13.1). Man kann sie berechnen, indem man den Widerstand an einem Ende einer Lecher-Leitung platziert, deren anderes Ende durch einen gleichgroßen Widerstand  $\tilde{R}$  abgeschlossen ist:



Den Widerstandsschwankungen ( $R + \delta R$ ) entsprechen Spannungsschwankungen ( $V + \delta V$ ) wenn Ströme durch die Leitung fließen. Längs derselben können sich elektromagnetische Wellen mit der Wellenlänge  $\lambda_n = 2L/n = c'/v_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots; c' < c$ ) in beiden Richtungen ausbreiten (s. Lehrbücher der Elektrodynamik). Die Energie  $\Delta E$  einer jeden solchen Schwingungs-mode ist nach Gl. (6.59) im Mittel gleich  $kT$ . Stellen Sie eine Beziehung für  $\Delta E/L$  im Frequenzintervall  $\Delta \nu = \nu_{n+1} - \nu_n$  her. Berechnen Sie dann die Leistung  $\Delta P_R$  einer solchen Mode, die am Widerstand  $R$  eintrifft und von ihm absorbiert wird. Vergleichen Sie diese Leistung mit derjenigen  $P_J$ , die der Widerstand an das Leitungsnetz abgibt, wenn der Strom  $\langle I \rangle$  fließt. Das Ergebnis ist die Johnson-Nyquist-Formel für die Spannungsschwankungen  $\langle V^2 \rangle$  am Widerstand bei der Temperatur  $T$  und im Frequenzintervall  $\Delta \nu$ :

$$\langle V^2 \rangle = 4 k T R \Delta \nu.$$

## Lösungen zu Kapitel 13

### 13.1 Thermisch aktiviertes Pendel

Die potenzielle Energie der Auslenkung

$\alpha$  ist  $E_p = mgl(1 - \cos \alpha)$ . Nach dem Gleichverteilungssatz (6.48) ist der Mittelwert davon  $\langle E_p \rangle = kT/2$ , das heißt,

$$mgl(1 - \langle \cos \alpha \rangle) = \frac{kT}{2}.$$

Daraus folgt

$$\langle \cos \alpha \rangle = 1 - \frac{kT}{2mgl}.$$

Nun setzen wir Zahlen ein:

a) Für das makroskopische Pendel

$$\langle \cos \alpha \rangle = 1 - \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}}{2 \cdot 0,01 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 1 \text{ m}} = 1 - 2,07 \cdot 10^{-20}.$$

Für kleine Winkel kann man  $\cos \alpha \approx 1 - \alpha^2/2$  setzen:

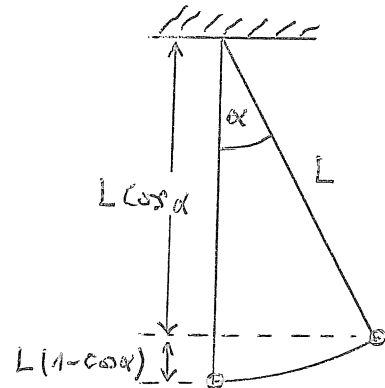
$$\langle \alpha^2 \rangle / 2 = 2,07 \cdot 10^{-20} \text{ rad}^2,$$

$$\sqrt{\langle \alpha^2 \rangle} = 2,03 \cdot 10^{-10} \text{ rad} = (1,16 \cdot 10^{-8})^\circ.$$

b) Für das mikroskopische Pendel

$$\langle \cos \alpha \rangle = 1 - \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}}{2 \cdot 4 \cdot 10^{-15} \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 10^{-5} \text{ m}} = 0,9948,$$

$$\langle \alpha \rangle = 0,102 \text{ rad} = 6,50^\circ.$$



### 13.2 Thermisches Widerstandsrauschen

Aus der Randbedingung für  $\lambda_n$  folgt

$$v_n = \frac{n c'}{2L}.$$

Für das Frequenzintervall

$$\Delta v = v_{n+1} - v_n = \frac{c'}{2L} ((n+1) - n) = \frac{c'}{2L}$$

erhält man  $L = c'/2\Delta v$ . Die auf dieses Intervall entfallende Energie pro Längeneinheit ist

$$\frac{\Delta E}{L} = \frac{kT}{c'/2\Delta v} = \frac{2kT\Delta v}{c'}.$$

Die von einem Widerstand  $R$  absorbierte Leistung einer Mode ist mit  $L/c' = t$

$$\Delta P_R = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{t} \approx kT \Delta \nu$$

(Faktor  $1/2$ , weil die Moden auf der Leitung in beiden Richtungen laufen.)  
Diese Leistung setzen wir gleich der Jouleschen Leistung des Widerstands bei Stromleitung

$$P_J = \langle I^2 \rangle R.$$

Der Gesamtstrom in der Leitung ist  $\langle I \rangle = \langle V \rangle / 2R$  und daher wird  $P_J = \langle I^2 \rangle R = \langle V^2 \rangle / 4R$ . Gleichsetzen von  $\Delta P_R$  und  $P_J$  ergibt

$$\langle V^2 \rangle = 4 R kT \Delta \nu.$$

Dies ist der gesuchte Zusammenhang zwischen den Widerstands- bzw. den äquivalenten Spannungsschwankungen und der Dissipation der Energie im Widerstand  $R$ .